

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 22 May 2000 (22.05.00)	
International application No. PCT/EP99/07125	Applicant's or agent's file reference 0050/049419
International filing date (day/month/year) 24 September 1999 (24.09.99)	Priority date (day/month/year) 02 October 1998 (02.10.98)
Applicant GYPSER, Andreas et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

19 April 2000 (19.04.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

BEST AVAILABLE COPY

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer C. Villet
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
D-67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 21 June 2000 (21.06.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 0050/049419	
International application No. PCT/EP99/07125	International filing date (day/month/year) 24 September 1999 (24.09.99)

1. The following indications appeared on record concerning:		
<input checked="" type="checkbox"/> the applicant	<input checked="" type="checkbox"/> the inventor	<input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative
Name and Address SAUTER, Hubert Korbangel 21 D-68305 Mannheim Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
<input type="checkbox"/> the person	<input type="checkbox"/> the name	<input checked="" type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence
Name and Address SAUTER, Hubert Neckarpromenade 20 D-68167 Mannheim Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to:		
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned	
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned	
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer G. Bähr
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

BEST AVAILABLE COPY

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/049419	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 07125	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 24/09/1999
	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 02/10/1998
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.	

Dieser Internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser Internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 4 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. —

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	C07D231/08	C07D401/06 C07D409/04 C07D405/04 C07D401/04
A01N43/56		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7 C07D A01N		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 20, 18. November 1985 (1985-11-18) Columbus, Ohio, US; abstract no. 171065, UHLEMANN, E. ET AL: "Complex formation and liquid-liquid extraction of tin with potentially tridentate dianionic ligands" XP002133643 Zusammenfassung; Abbildungen 166,167 & ANAL. CHIM. ACTA (1985), 170(2), 319-24 , — -/-	3
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts
21. März 2000		07/04/2000
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 6818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Bevollmächtigter Bediensteter Paisdor, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 24, 14. Dezember 1992 (1992-12-14) Columbus, Ohio, US; abstract no. 244557, TOSHEV, M.T. ET AL.: "Structures of condensation products of .beta.-diketones with thiobenzoylhydrazine and their nickel(II) complexes" XP002133644 Zusammenfassung; Abbildungen 58,59 & ZH. NEORG. KHIM., Bd. 37, Nr. 5, 1992, Seiten 1052-1061,</p>	3
X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 96, no. 11, 15. März 1982 (1982-03-15) Columbus, Ohio, US; abstract no. 85477, KHRUSTALEV, V.A. ET AL.: "Ring-ring tautomerism in 1-thioacyl-5-hydroxy-2-pyrazoline 5-(2-oxoalkyl)-.Delta.21,3,4-thiadiazoline " XP002133645 Zusammenfassung; Abbildung 214 & ZH. ORG. KHIM., Bd. 17, Nr. 11, 1981, Seiten 2451-2452,</p>	3
X	<p>D.M. EVANS ET AL.: "Thiadiazoles and Dihydrothiadiazoles. Part 5. Synthesis of 2,3-Dithydro-1,3,4-thiadiazoles by Reaction of Aldehydes or Ketones with Thioaroylhydrazines" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, PERKIN TRANSACTIONS 1, Nr. 8, 1986, Seiten 1499-1505, XP002133641 LETCHEWORTH GB Seite 1502, Spalte 1; Abbildung 5; Beispiel 17 Seite 1504, Spalte 2</p>	3
X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 3, 16. Januar 1984 (1984-01-16) Columbus, Ohio, US; abstract no. 22225, YAKIMOVICH, S.I. ET AL.: "Tautomerism of thiobenzoylhydrazones of aroylacetonones and aroylactaldehydes" XP002133646 Zusammenfassung; Abbildungen 186-189 & ZH. ORG. KHIM., Bd. 19, Nr. 9, 1983, Seiten 1875-1881,</p>	3

-/-

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 131, Columbus, Ohio, US; abstract no. 271830, KALLURAYA, BALAKRISHNA ET AL: "Reactions of aryl/aryloxyacet hydrazides with acetylenic ketones" XP002133647 Zusammenfassung; Abbildungen 186-189 & INDIAN J. HETEROCYCL. CHEM. (1999), 8(4), 309-314 , _____	1,3
A	EP 0 556 396 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 25. August 1993 (1993-08-25) Zusammenfassung; Ansprüche Seite 66 -Seite 68; Beispiele 1-6 Seite 86 _____	1-3,8-10
A	YAKIMOVICH, S. I. ET AL: "Tautomerism in a series of products of condensation of fluorinated 1,3-diketones with aroylhydrazines" RUSS. J. ORG. CHEM. (1997), 33(3), 370-374 , XP002133642 Seite 418; Beispiele _____	1,3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

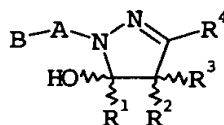
PCT/EP 99/07125

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0556396 A	25-08-1993	JP 5032662 A	09-02-1993
		DE 69113277 D	26-10-1995
		DE 69113277 T	28-03-1996
		AT 128130 T	15-10-1995
		ES 2077251 T	16-11-1995
		WO 9208715 A	29-05-1993

We claim:

1. The use of 5-hydroxypyrazolines of the formula I

5



I

10 where:

B is phenyl, naphthyl,
5-membered hetaryl, containing one to four nitrogen atoms
or one to three nitrogen atoms and one sulfur or oxygen
15 atom or
6-membered hetaryl containing one to four nitrogen atoms;
where the cyclic groups may carry one to four radicals R^a

R^a is halogen, cyano, nitro, hydroxyl, amino, carboxyl,
20 aminocarbonyl, alkyl, haloalkyl, alkenyl,
haloalkenyl, alkenyloxy, haloalkenyloxy, alkynyl,
haloalkynyl, alkynyloxy, haloalkynyloxy, alkoxy,
haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkylamino,
dialkylamino, alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl,
25 alkylcarbonyloxy, alkylaminocarbonyl,
dialkylaminocarbonyl, alkylcarbonylamino,
alkoxycarbonylamino, alkylcarbonyl-N-alkylamino or
alkoxycarbonyl-N-alkylamino, where the alkyl groups
in these radicals contain 1 to 6 carbon atoms and the
30 alkenyl or alkynyl groups mentioned in these radicals
contain 2 to 8 carbon atoms;
cycloalkyl, cycloalkoxy, cycloalkylthio, cycloalkyl-
amino, cycloalkyl-N-alkylamino, heterocyclyl,
heterocycliloxy, heterocyclylthio, heterocyclylamino
35 or heterocyclyl-N-alkylamino, where the cyclic
systems contain 3 to 6 ring members and the alkyl
groups in these radicals contain 1 to 6 carbon atoms;
unsubstituted or R^b-substituted phenyl, phenyloxy,
phenylthio, phenylamino, phenyl-N-alkylamino, phenyl-
40 alkoxy, phenylalkylthio, phenylalkylamino,
phenylalkyl-N-alkylamino, hetaryl, hetaryloxy,
hetarylthio, hetarylamino, hetaryl-N-alkylamino,
hetarylalkoxy, hetarylalkylthio, hetarylalkylamino
and hetarylalkyl-N-alkylamino, where the hetaryl
45 radicals contain 5 or 6 ring members and the alkyl

37

groups in these radicals contain 1 to 6 carbon atoms, where

5 R^b is halogen, cyano, nitro, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -haloalkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -haloalkoxy, C_1 - C_4 -alkylamino, di- C_1 - C_4 -alkylamino or C_1 - C_4 -alkylthio;

and/or one or two of the following radicals

10

- formyl,
- $CR^{iii}=NOR^{iv}$ [where R^{iii} is hydrogen, alkyl, cycloalkyl or phenyl and R^{iv} is alkyl, alkenyl, haloalkenyl, alkynyl or phenylalkyl (where the

15

alkyl groups mentioned contain 1 to 6 carbon atoms and the cycloalkyl groups, alkenyl groups and alkynyl groups mentioned contain 3 to 8 carbon atoms),

20

- $NR^v-CO-D-R^{vi}$ [where R^v is hydrogen, hydroxyl, C_1 - C_6 -alkyl, C_2 - C_6 -alkenyl, C_2 - C_6 -alkynyl, C_1 - C_6 -alkoxy, C_2 - C_6 -alkenyloxy, C_2 - C_6 -alkynyloxy, C_1 - C_6 -alkoxy- C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -alkoxy- C_1 - C_6 -alkoxy or C_1 - C_6 -alkoxycarbonyl, R^{vi} is hydrogen, C_1 - C_6 -alkyl, C_2 - C_6 -alkenyl, C_2 - C_6 -alkynyl,

25

C_3 - C_6 -cycloalkyl, C_3 - C_6 -cycloalkenyl, phenyl, phenyl- C_1 - C_6 -alkyl, hetaryl or hetaryl- C_1 - C_6 -alkyl and D is a direct bond, oxygen or nitrogen, where the nitrogen may carry one of the groups mentioned under R^{vi}],

30

and/or where two adjacent carbon atoms of the cyclic systems may carry a C_3 - C_5 -alkylene, C_3 - C_5 -alkenylene, oxy- C_2 - C_4 -alkylene, oxy- C_1 - C_3 -alkyleneoxy, oxy- C_2 - C_4 -alkenylene, oxy- C_2 - C_4 -alkenyleneoxy or butadienediyl group, where these bridges for their

35

part may be partially or fully halogenated and/or may carry one to three of the following radicals:

40 - C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -haloalkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -haloalkoxy and C_1 - C_4 -alkylthio;

A is $C=O$, $C=S$ or SO_2 ;

45 R^1 is C_2 - C_{10} -alkyl, C_1 - C_{10} -haloalkyl, C_3 - C_{10} -alkenyl, C_3 - C_{10} -haloalkenyl, C_3 - C_{10} -alkynyl or C_3 - C_{10} -haloalkynyl,

38

C₃-C₁₀-cycloalkyl, C₃-C₁₀-cycloalkenyl,
C₃-C₁₀-cycloalkynyl, or

phenyl or naphthyl,

5- or 6-membered heterocyclyl, containing, in addition to carbon ring members, one to three nitrogen atoms and/or one oxygen or sulfur atom or one or two oxygen and/or sulfur atoms or

5-membered hetaryl, containing one to four nitrogen atoms or one to three nitrogen atoms and one sulfur or oxygen atom or

6-membered hetaryl, containing one to four nitrogen atoms;

where the cyclic groups may carry one to four radicals R^a;

R² is hydrogen;

R³ is hydrogen, nitro, cyano, N(R')₂, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, C₂-C₄-alkenyl, C₂-C₄-haloalkenyl, C₂-C₄-alkynyl or C₂-C₄-haloalkynyl, where

R' independently of one another are hydrogen or C₁-C₄-alkyl;

or R² and R³ together are a group

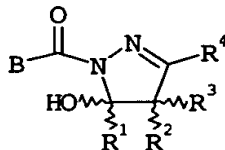
=O, =S or =N-O-R⁵, where

R⁵ is hydrogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₃-C₆-alkenyl, C₃-C₆-haloalkenyl, C₃-C₆-alkynyl or C₃-C₆-haloalkynyl;

R⁴ is hydrogen, halogen, nitro, cyano, N(R')₂, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, COOR', hetaryl or heterocyclyl;

for controlling harmful fungi.

2. A 5-hydroxypyrazoline of the formula IA as set forth in claim 1,



IA

in which in case a:

39

R³ is nitro, cyano, N(R')₂, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, C₂-C₄-alkenyl, C₂-C₄-haloalkenyl, C₂-C₄-alkynyl or C₂-C₄-haloalkynyl;

5 or R² and R³ together are a group

=O, =S or =N-O-R⁵,

10 R⁴ is hydrogen, halogen, nitro, cyano, N(R')₂, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl or heterocyclyl;

and B, R¹ and R² are each as defined in claim 1, or

in case b:

15

B is naphthyl, heterocyclyl, hetaryl or substituted phenyl, where the cyclic groups can be substituted by R^a, and

R³ is hydrogen,

20

R⁴ is hydrogen, halogen, nitro, cyano, N(R')₂, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl or heterocyclyl;

25

where R⁴ is not methyl if R¹ is methyl, tert-butyl or phenyl and the group B is phenyl which is substituted by 3-bromo, 4-halo, 4-methyl, 4-methoxy, 4-nitro, 4-dimethylamino or 4-fluoro-3-methyl, and

30

where R⁴ is not methyl or ~~tert-butyl~~ if R¹ is CF₃, C₃F₇, C₆F₁₃ or C₈F₁₇, R² and R³ are hydrogen and the group B is phenyl which is unsubstituted or substituted by 4-bromo, 4-methyl, 4-methoxy or 4-nitro, and

35

where R⁴ is not thienyl if R¹ is phenyl which is unsubstituted or substituted by 4-chloro, 4-methyl or 4-methoxy, R² and R³ are hydrogen and B is chlorophenyl, and

40

where R⁴ is not ethyl if both the group B and R¹ are 4-fluorophenyl, or

in case c:

B is unsubstituted phenyl,

45

R¹ is phenyl or naphthyl, heterocyclyl or hetaryl, where the cyclic groups can be substituted by R^a,

40

C₃-C₁₀-cycloalkyl, C₃-C₁₀-cycloalkenyl,
C₃-C₁₀-cycloalkynyl,

5 n-propyl, C₄-C₁₀-alkyl, CHCl₂, CH₂Cl, CCl₃, CHF₂, CF₂H,
CF₂Cl, CFC1₂, C₂-C₁₀-haloalkyl, C₃-C₁₀-alkenyl,
C₃-C₁₀-haloalkenyl, C₃-C₁₀-alkynyl or C₃-C₁₀-haloalkynyl;

R² is hydrogen;

10 R³ is hydrogen, nitro, cyano, amino, methylamino,
dimethylamino, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy,
C₁-C₄-haloalkoxy, C₂-C₄-alkenyl, C₂-C₄-haloalkenyl,
C₂-C₄-alkynyl or C₂-C₄-haloalkynyl,

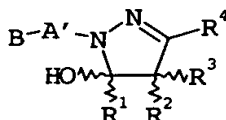
15 or R² and R³ together are a group

=O, =S or =N-O-R⁵, and

20 R⁴ is hydrogen, halogen, nitro, cyano, N(R')₂, C₁-C₄-alkyl,
C₁-C₄-haloalkyl or heterocyclyl;

where R¹ is not tert-butyl if R⁴ is CF₂H and R⁴ is not methyl
if R¹ is phenyl.

25 3. A 5-hydroxypyrazoline of the formula IB as set forth in claim
1,



IB

30

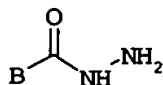
in which

A' is C=S or SO₂,

35

excluding compounds in which A' is C=S, R¹ and R⁴ are methyl,
R² is hydrogen and R³ is hydrogen, isopropyl or isobutyl and B
is phenyl or 4-methoxyphenyl.

40 4. A process for preparing compounds of the formula IA as
claimed in claim 2, which comprises reacting a hydrazine of
the formula II,



II

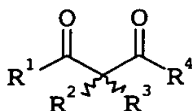
45

41

in which B is as defined in claim 2,

with a diketone of the formula III,

5



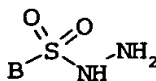
III

in which the substituents are each as defined in claim 2.

- 10 5. A process for preparing compounds of the formula IB as claimed in claim 3, in which A' is C=S, which comprises reacting compounds of the formula I as set forth in claim 1, in which A is C=O, with Lawesson's reagent.

- 15 6. A process for preparing compounds of the formula IB as claimed in claim 3, in which A' is SO₂, which comprises reacting sulfohydrazines of the formula IV,

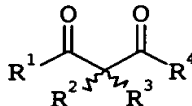
20



IV

in which B is as defined in claim 1 with diketones of the formula III,

25



III

in which the substituents are each as defined in claim 1.

- 30 7. The use of compounds of the formula I as set forth in claim 1, in which A is C=O, as intermediates for preparing compounds of the formula IB as claimed in claim 3 in which A' is C=S.

- 35 8. A composition which is suitable for controlling harmful fungi, comprising a solid or liquid carrier and a compound of the formula I as set forth in claim 1.

- 40 9. The use of the compounds I as set forth in claim 1 for preparing a composition which is suitable for controlling harmful fungi.

- 45 10. A method for controlling harmful fungi, which comprises treating the fungi or the materials, plants, the soil or the seeds to be protected against fungal attack with an effective

42

amount of a compound of the formula I as set forth in claim
1.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

TECH CENTER 1600/2900

JUL 06 2001

RECEIVED

09/806567
Translation
1609

Applicant's or agent's file reference 0050/049419	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/07125	International filing date (day/month/year) 24 September 1999 (24.09.99)	Priority date (day/month/year) 02 October 1998 (02.10.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07D 231/08, 401/06, 409/04, 405/04, 401/04, A01N 43/56		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>8</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>7</u> sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 19 April 2000 (19.04.00)	Date of completion of this report 22 December 2000 (22.12.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/07125

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

☒ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-35, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1-10, filed with the letter of 16 October 2000 (16.10.2000),
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/07125

VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

Application No.
Patent No.

Publication date
(day/month/year)

Filing date
(day/month/year)

Priority date (valid claim)
(day/month/year)

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

Kind of non-written disclosure

Date of non-written disclosure
(day/month/year)

Date of written disclosure
referring to non-written disclosure
(day/month/year)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/07125

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1, 5-10	YES
	Claims	2-4	NO
Inventive step (IS)	Claims	1, 6, 8-10	YES
	Claims	2-5, 7	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Reference is made to the following documents:

D1 = CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 103, No. 20, 18 November 1985 (1985-11-18), Columbus, Ohio, US; abstract no. 171065, UHLEMANN, E., ET AL.: "Complex formation and liquid-liquid extraction of tin with potentially tridentate dianionic ligands", XP002133643 & ANAL. CHIM. ACTA (1985), 170(2), 319-24;

D2 = CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 117, No. 24, 14 December 1992 (1992-12-14), Columbus, Ohio, US; abstract no. 244557), TOSHEV, M.T., ET AL.: "Structures of condensation products of .beta.-diketones with thiobenzoylhydrazine and their nickel (II) complexes", XP002133644 & ZH. NEORG. KHIM., Vol. 37, No. 5, 1992, pages 1052-1061;

D3 = CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 96, No. 11, 15 March 1982 (1982-03-15) Columbus, Ohio, USA; abstract no. 85477, KHRUSTALEV, V.A. ET AL.: "Ring-ring tautomerism in 1-thioacyl-5-hydroxy-2-pyrazoline 5-(2-oxoalkyl)-.delta.21,3,4-thiadiazoline", XP002133645 & ZH. ORG. KHIM., Vol. 17, No. 11, 1981, pp. 2451-2452;

D4 = CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 100, No. 3, 16 January 1984 (1984-0116), Columbus, Ohio, US; abstract no. 22225, YAKIMOVICH, S.I. ET AL.: "Tautomerism of thiobenzoylhydrazones of aroylacetonates and aroylacetaldehydes", XP002133646 & ZH. ORG. KHIM., Vol. 19, No. 9, 1983, pages 1875-1881;

D5 = CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 131, Columbus, Ohio, US; abstract no. 271830, KALLURAYA, BALAKRISHNA ET AL: "Reactions of aryl/aryloxyacet hydrazides with acetylenic ketones", XP002133647 & INDIAN J. HETEROCYCL. CHEM. (1999), 8(4), 309-314;

D7 = EP-A-0 556 396 (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 25 August 1993 (1993-08-25);

D8 = YAKIMOVICH, S.I. ET AL.: "Tautomerism in a series of products of condensation of fluorinated 1,3-diketones with aroylhydrazines" RUSS. J. ORG. CHEM. (1997), 33(3), 370-374, XP002133642.

Novelty

The compounds of Formula IV disclosed in D5 fall under the present Claim 3 ($A^1 = C = S$; $B = Ph$; $R^1 = p-R^a-Ph$, Ph ; $R^a = CH_3$, Br , NO_2 ; $R^2 = R^3 = H$, $R^4 = CH_3$). Apparently, the newly introduced disclaimer at the end of the claim was incorrectly worded (also see Box VIII).

The newly introduced disclaimer under Claim 2 (Case b) also appears to have been incorrectly worded (see also Box VIII), and thus the following compounds from D8 still fall under Claim 2 (Case b): (XVI), (XVII), (XIX), (XX) ($B = p-R^a-Ph$; $R^a = CH_3O$, CH_3 , Br , NO_2 , NO_2 ; $R^1 = tert.-butyl$; $R^2 = R^3 = H$; $R^4 = CF_3$) and compound (XVIII) under Claim 2 (Case

c) (B = Ph; R¹ = tert.-butyl; R² = R³ = H; R⁴ = CF₃).

The process described in Claim 4 is also known from D8.

As a result, Claims 2-4 are not novel according to PCT Article 33(2).

D7 describes a use according to Claim 1 for a different group of substances. The present compounds differ from those disclosed in D7 in the groups R¹, R², and R³ and in the hydroxy group.

The present compounds according to Claim 3 differ from those described in D1-D4 by the group R¹.

The process and use described in Claims 5-7 are not disclosed in D5 and D8.

The use as a fungicide according to Claims 1 and 8-10 is not disclosed by D1-D5 or by D8.

Inventive Step

The problem addressed by the invention was the making available of new fungicidal active agents.

D7 can be considered to be the closest prior art.

D7 similarly describes compounds with a fungicidal effect. The active agents disclosed in D7 differ however in several structural features from the present group of substances. As a result, it was not obvious to a person skilled in the art that the present compounds would similarly have fungicidal properties.

The data presented in the description concerning the

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/07125

effectiveness show that the compounds according to the invention retain their fungicidal effect within a wide range of the substituents. Thus, it seems plausible that essentially all the claimed compounds solve the problem addressed by the invention.

However, because the subject matter of Claims 2-4 is not novel, Claims 2-4 and 5-7 are not inventive under PCT Article 33(3).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/07125

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: VI.

Reference is made to the following category P document:

D6 = EP-A-0 556 396 (NISSAN CHEMICAL IND LTD), 25
August 1993 (1993-08-25).

The documents concerning the priority date of the present application were not reviewed at the time this report was written. The above-mentioned P-document could be relevant for a later determination under the EPC.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/07125

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

The description does not cite the above-mentioned prior art (PCT Rule 5.1(a)(ii)).

The description has not been brought into line with the amended claims (PCT Article 6).

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Claim 2 (Case b) contains a contradiction because the disclaimer (Claim 2 (Case b), line 36, page 39) provides for the possibility of an unsubstituted phenyl in the place of the substituent B, whereas this possibility is excluded by the preceding definition of this group (Claim 2 (Case b), line 20, page 39) (PCT Article 6).

A further contradiction is found in the same claim (Claim 2 (Case b), line 29, page 39): here, the possibility of $R^1 = CH_3$, which is not provided for in the general definition of this substituent, is excluded (Claim 1, line 1, page 38).

The newly introduced disclaimer in Claim 2 (Case b) (lines 34-35, page 39) has apparently been incorrectly worded because the compounds from D8 with $R^1 = \text{tert.-butyl}$ and $R^4 = CF_3$ are not excluded. A formulation such as "in which R^4 does not stand for methyl or CF_3 , if R^1 , CF_3 , C_3F_7 , C_6F_{13} or C_8F_{17} or tert.butyl,..." would apparently exclude the compounds known from D8 Claim 2.

The definition of the substituents R^1 and R^2 is missing from Claim 2 (Case b). The examination was made assuming - that they have the meaning as stated in Claim 1.

Furthermore, the disclaimer introduced in Claim 2 (Case c) was apparently incorrectly worded because it does not exclude all the compounds known from D5. The above-mentioned contradiction is found in Claim 3 with the exception of $R^1 = CH_3$ (Claim 3, line 43, page 40), a substitution that is not possible under the general

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/07125

VIII. Certain observations on the international application

definition of the substituent according to Claim 1.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/049419	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/07125	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 24/09/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 02/10/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07D231/00		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 8 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
- ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 7 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☒ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 19/04/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 22.12.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Cortés, J Tel. Nr. +49 89 2399 8206 

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-35 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-10 eingegangen am 17/10/2000 mit Schreiben vom 16/10/2000

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1, 5-10
	Nein: Ansprüche	2-4
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1, 6, 8-10
	Nein: Ansprüche	2-5, 7
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf folgende Dokumente verwiesen:

- D1: CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 20, 18. November 1985 (1985-11-18) Columbus, Ohio, US; abstract no. 171065, UHLEMANN, E. ET AL.: 'Complex formation and liquid-liquid extraction of tin with potentially tridentate dianionic ligands' XP002133643 & ANAL. CHIM. ACTA (1985), 170(2), 319-24
- D2: CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 24, 14. Dezember 1992 (1992-12-14) Columbus, Ohio, US; abstract no. 244557, TOSHEV, M.T. ET AL.: 'Structures of condensation products of .beta.-diketones with thiobenzoylhydrazine and their nickel(II) complexes' XP002133644 & ZH. NEORG. KHIM., Bd. 37, Nr. 5, 1992, Seiten 1052-1061
- D3: CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 96, no. 11, 15. März 1982 (1982-03-15) Columbus, Ohio, US; abstract no. 85477, KHRUSTALEV, V.A. ET AL.: 'Ring-ring tautomerism in 1-thioacyl-5-hydroxy-2-pyrazoline 5-(2-oxoalkyl)-.Delta.21,3,4-thiadiazoline ' XP002133645 & ZH. ORG. KHIM., Bd. 17, Nr. 11, 1981, Seiten 2451-2452
- D4: CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 3, 16. Januar 1984 (1984-01-16) Columbus, Ohio, US; abstract no. 22225, YAKIMOVICH, S.I. ET AL.: 'Tautomerism of thiobenzoylhydrazones of aroylacetonen and aroylacetaldehydes' XP002133646 & ZH. ORG. KHIM., Bd. 19, Nr. 9, 1983, Seiten 1875-1881
- D5: CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 131, Columbus, Ohio, US; abstract no. 271830, KALLURAYA, BALAKRISHNA ET AL.: 'Reactions of aryl/aryloxyacet hydrazides with acetylenic ketones' XP002133647 & INDIAN J. HETEROCYCL. CHEM. (1999), 8(4), 309-314
- D7: EP-A-0 556 396 (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 25. August 1993 (1993-08-25)

D8: YAKIMOVICH, S. I. ET AL: 'Tautomerism in a series of products of condensation of fluorinated 1,3-diketones with aroylhydrazines' RUSS. J. ORG. CHEM. (1997), 33(3), 370-374 , XP002133642

Neuheit

Die in D5 offenbarten Verbindungen der Formel IV fallen unter vorliegenden Anspruch 3 ($A'=C=S$; $B=Ph$; $R^1=p-R^a-Ph$, Ph ; $R^a=CH_3$, Br , NO_2 ; $R^2=R^3=H$, $R^4=CH_3$). Offensichtlich wurde der neu eingeführte Disclaimer am Ende des Anspruchs falsch formuliert (siehe auch Punkt VIII).

Der unter Anspruch 2 (Fall b) neu eingeführte Disclaimer scheint ebenfalls falsch formuliert worden zu sein (siehe auch Punkt VIII), so fallen noch folgende Verbindungen aus D8 unter Anspruch 2 (Fall b): (XVI), (XVII), (XIX), (XX) ($B=p-R^a-Ph$; $R^a=CH_3O$, CH_3 , Br , NO_2 ; $R^1=tert.-Butyl$; $R^2=R^3=H$; $R^4=CF_3$), sowie Verbindung (XVIII) unter Anspruch 2 (Fall c) ($B=Ph$; $R^1=tert.-Butyl$; $R^2=R^3=H$; $R^4=CF_3$).

Das in Anspruch 4 beschriebene Verfahren ist ebenfalls aus D8 bekannt.

Ansprüche 2-4 sind daher nicht neu nach Artikel 33(2) PCT.

In D7 wird eine Verwendung nach Anspruch 1 für eine unterschiedliche Substanzgruppe beschrieben. Vorliegende Verbindungen unterscheiden sich von den in D7 offenbarten in den Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und in der Hydroxygruppe.

Vorliegende Verbindungen nach Anspruch 3 unterscheiden sich von den in D1-D4 beschriebenen in der Gruppe R^1 .

Die in den Ansprüchen 5-7 beschriebenen Verfahren bzw. Verwendung sind in D5 und D8 nicht offenbart.

Die fungizide Verwendung gemäß Ansprüche 1 und 8-10 ist in weder in D1-D5 noch in D8 offenbart.

Erfinderische Tätigkeit

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe war die Bereitstellung neuer fungizider Wirkstoffe.

D7 kann als nächster Stand der Technik angesehen werden.

D7 beschreibt ebenfalls Verbindungen mit fungizider Wirkung. Die in D7 offenbarten Wirkstoffe unterscheiden sich jedoch in mehreren Strukturmerkmalen von den vorliegenden Substanzgruppen. Für den Fachmann war es daher unter Kenntnis des Standes der Technik nicht offensichtlich, daß vorliegende Verbindungen ebenfalls fungizide Eigenschaften haben würden.

Die in der Beschreibung vorgelegten Daten zur Wirksamkeit zeigen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen innerhalb einer großen Variationsbreite der Substituenten ihre fungiziden Eigenschaften beibehalten. Es erscheint daher plausibel, daß im wesentlichen alle beanspruchten Verbindungen die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe lösen.

Da jedoch der Gegenstand der Ansprüche 2-4 nicht neu ist, kann eine erfinderische Tätigkeit nach Artikel 33(3) PCT für Ansprüche 2-4 sowie für Ansprüche 5 und 7 nicht anerkannt werden.

Zu Punkt VI

Bestimmte angeführte Unterlagen

Es wird auf folgendes P-Dokument verwiesen:

D6: EP-A-0 556 396 (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 25. August 1993 (1993-08-25)

Die Unterlagen zum Prioritätsdatum der vorliegenden Anmeldung wurden zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Berichts nicht geprüft. Das o.g. P-Dokumente kann für eine spätere Feststellung nach dem EPÜ relevant werden.

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Der oben genannte Stand der Technik wird in der Beschreibung nicht zitiert (Regel 5.1(a)(ii) PCT).

Die Beschreibung wurde nicht an den geänderten Anspruchssatz angepaßt (Artikel 6 PCT).

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Anspruch 2 (Fall b) enthält einen Widerspruch, da der Disclaimer (Anspruch 2 (Fall b), Zeile 36, Seite 39) die Möglichkeit eines unsubstituierten Phenyls für den Substituenten B vorsieht, während diese Möglichkeit durch die vorangehende Definition dieser Gruppe (Anspruch 2 (Fall b), Zeile 20 Seite 39) ausgeschlossen ist (Artikel 6 PCT).

Ein weiterer Widerspruch findet sich gleichen Anspruch (Anspruch 2 (Fall b), Zeile 29, Seite 39): hier wird die Möglichkeit $R^1=CH_3$ ausgeschlossen, die nach der allgemeinen Definition dieses Substituenten gar nicht vorgesehen ist (Anspruch 1, Zeile 1, Seite 38).

Der neu eingeführte Disclaimer in Anspruch 2 (Fall b) (Zeilen 34-35, Seite 39) wurde offensichtlich falsch formuliert, da die Verbindungen aus D8 mit $R^1=\text{tert.}-\text{Butyl}$ und $R^4=CF_3$ nicht ausgeschlossen werden. Durch eine Formulierung wie "... wobei R^4 nicht für Methyl oder CF_3 steht, wenn R_1 CF_3 , C_3F_7 , C_6F_{13} oder C_8F_{17} oder tert. Butyl, ...", wären die aus D8 bekannten Verbindungen aus Anspruch 2 voraussichtlich ausgeschlossen.

In Anspruch 2 (Fall b) fehlt die Definition der Substituenten R^1 und R^2 . Bei der Prüfung wurde davon ausgegangen, daß sie die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

Auch der in Anspruch 2 (Fall c) eingeführte Disclaimer wurde offensichtlich falsch formuliert, da dieser nicht alle aus D5 bekannten Verbindungen ausschließt.

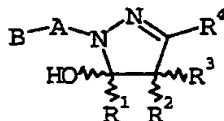
In Anspruch 3 findet sich der oben erwähnte Widerspruch mit der Ausnahme von

$R^1=CH_3$ (Anspruch 3, Zeile 43, Seite 40), eine Substitutionsmöglichkeit, die nach der allgemeinen Definition des Substituenten nach Anspruch 1 nicht möglich ist.

Patentansprüche

1. Verwendung von 5-Hydroxypyrazolinen der Formel I

5



I

10 in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

B Phenyl, Naphthyl,

15 5-gliedriges Hetaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom oder

6-gliedriges Hetaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome;

wobei die cyclischen Gruppen einen bis vier Reste R^a tragen können:

20

R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Haloalkenyl, Alkenyloxy, Haloalkenyloxy, Alkynyl, Haloalkynyl, Alkinyloxy, Haloalkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylcarbonylamino, Alkoxycarbonylamino, Alkylcarbonyl-N-alkylamino und Alkoxycarbonyl-N-alkylamino, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkynylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylamino, Cycloalkyl-N-alkylamino, Heterocyclyl, Heterocyclioxy, Heterocyclylthio, Heterocyclylamino oder Heterocyclyl-N-alkylamino, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 6 Ringglieder enthalten und die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten;

unsubstituiertes oder durch R^b substituiertes Phenyl, Phenyloxy, Phenylthio, Phenylamino, Phenyl-N-alkylamino, Phenylalkoxy, Phenylalkylthio, Phenylalkylamino, Phenylalkyl-N-alkylamino, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, Hetarylamino, Hetaryl-N-alkylamino, Hetarylalkoxy, Hetarylalkylthio, Hetarylalkylamino und Hetarylalkyl-N-alkylamino, wobei die Hetarylreste

45

37

5 oder 6 Ringglieder enthalten und die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten, wobei

- 5 R^b Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-Alkylamino und C₁-C₄-Alkylthio;
- 10 und/oder einen oder zwei der folgenden Reste
- Formyl,
 - CRⁱⁱⁱ=NOR^{iv} [wobei Rⁱⁱⁱ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Phenyl und R^{iv} Alkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl und Phenylalkyl bedeutet (wobei die genannten Alkylgruppen 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten, die genannten Cycloalkylgruppen, Alkenylgruppen und Alkynylgruppen 3 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten),
 - 15 - NR^v-CO-D-R^{vi} [wobei R^v für Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Alkynyloxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkoxy und C₁-C₆-Alkoxycarbonyl steht, R^{vi} für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, Phenyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, Hetaryl und Hetaryl-C₁-C₆-alkyl steht und D eine direkte Bindung, Sauerstoff oder Stickstoff bedeutet, wobei der
 - 20 Stickstoff eine der bei R^{vi} genannten Gruppen tragen kann],
- 25 und/oder bei denen zwei benachbarte C-Atome der cyclischen Systeme eine C₃-C₅-Alkylen-, C₃-C₅-Alkenylen-, Oxy-C₂-C₄-alkylen-, Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy, Oxy-C₂-C₄-alkenylen-, Oxy-C₂-C₄-alkenylenoxy- oder Butadiendiylgruppe tragen können, wobei diese Brücken ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder
- 30 einen bis drei der folgenden Reste tragen können:
- C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und C₁-C₄-Alkylthio;
- 45 A C=O, C=S oder SO₂;

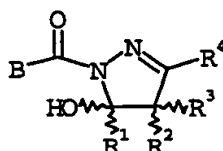
38

- R^1 C₂-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₃-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Halogenalkenyl, C₃-C₁₀-Alkynyl oder C₃-C₁₀-Halogenalkynyl,
- 5 C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkinyl, oder
- Phenyl oder Naphthyl,
- 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl, enthaltend neben
- 10 Kohlenstoffringgliedern ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatome oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome oder
- 5-gliedriges Hetaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel-
- 15 oder Sauerstoffatom oder
- 6-gliedriges Hetaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome;
- wobei die cyclischen Gruppen einen bis vier Reste R^a tragen können;
- 20 R^2 Wasserstoff;
- R^3 Wasserstoff, Nitro, Cyano, $N(R')_2$, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Halogenalkenyl, C₂-C₄-Alkynyl oder C₂-C₄-Halogenalkynyl, wobei
- 25 R' unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet;
- oder R^2 und R^3 gemeinsam eine Gruppe
- =O, =S oder =N-O- R^5 , wobei
- R^5 Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Alkinyl oder C₃-C₆-Halogenalkynyl bedeutet;
- 35 R^4 Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, $N(R')_2$, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, COOR', Hetaryl oder Heterocyclyl;

zur Bekämpfung von Schadpilzen.

40

2. 5-Hydroxypyrazoline der Formel IA gemäß Anspruch 1,



IA

45

in der im Fall a:

5 R³ Nitro, Cyano, N(R')₂, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Halogenalkenyl, C₂-C₄-Alkinyl oder C₂-C₄-Halogenalkinyl;

oder R² und R³ gemeinsam eine Gruppe

10 =O, =S oder =N-O-R⁵, bedeutet,

R⁴ Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, N(R')₂, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder Heterocyclyl;

15 und B, R¹ und R² die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, oder

im Fall b:

20 B Naphthyl, Heterocyclyl, Hetaryl oder substituiertes Phenyl, wobei die cyclischen Gruppen durch R^a substituiert sein können, und

R³ Wasserstoff,

25

R⁴ Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, N(R')₂, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder Heterocyclyl bedeutet;

30 wobei R⁴ nicht für Methyl steht, wenn R¹ Methyl, tert. Butyl oder Phenyl und die Gruppe B Phenyl bedeutet, welches durch 3-Brom, 4-Halogen, 4-Methyl, 4-Methoxy, 4-Nitro, 4-Dimethylamino oder 4-Fluor-3-Methyl substituiert ist, und

35 wobei R⁴ nicht für Methyl oder tert. Butyl steht, wenn R¹ CF₃, C₃F₇, C₆F₁₃ oder C₈F₁₇, R² und R³ Wasserstoff und die Gruppe B Phenyl bedeutet, welches unsubstituiert oder durch 4-Brom, 4-Methyl, 4-Methoxy oder 4-Nitro substituiert ist, bedeutet, und

40 wobei R⁴ nicht für Thienyl steht, wenn R¹ Phenyl bedeutet, welches unsubstituiert oder durch 4-Chlor, 4-Methyl oder 4-Methoxy substituiert ist, R² und R³ Wasserstoff und B 4-Chlorphenyl bedeutet, und

45 wobei R⁴ nicht für Ethyl steht, wenn sowohl die Gruppe B und R¹ 4-Fluorphenyl bedeutet, oder

im Fall c:

B unsubstituiertes Phenyl,

5 R¹ Phenyl oder Naphtyl Heterocyclyl oder Hetaryl, wobei die cyclischen Gruppen durch R^a substituiert sein können,

C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkinyl,

10

n-Propyl, C₄-C₁₀-Alkyl, CHCl₂, CH₂Cl, CCl₃, CHF₂, CF₂H, CF₂Cl, CFC₂, C₂-C₁₀-Halogenalkyl, C₃-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Halogenalkenyl, C₃-C₁₀-Alkynyl oder C₃-C₁₀-Halogenalkinyl;

15

R² Wasserstoff;

R³ Wasserstoff, Nitro, Cyano, Amino, Methylamino, Dimethylamino, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Halogenalkenyl, C₂-C₄-Alkynyl oder C₂-C₄-Halogenalkinyl,

20

oder R² und R³ gemeinsam eine Gruppe

25

=O, =S oder =N-O-R⁵, und

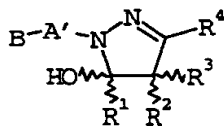
R⁴ Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, N(R')₂, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder Heterocyclyl bedeuten;

30

wobei R¹ nicht für tert. Butyl steht, wenn R⁴ CF₂H bedeutet und R⁴ nicht für Methyl steht, wenn R¹ Phenyl bedeutet.

3. 5-Hydroxypyrazoline der Formel IB gemäß Anspruch 1,

35



IB

in der

40

A' C=S oder SO₂ bedeuten,

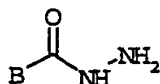
ausgenommen Verbindungen, in denen A' C=S, R¹ und R⁴ Methyl, R² Wasserstoff und R³ Wasserstoff, iso-Propyl oder iso-Butyl und B Phenyl oder 4-Methoxyphenyl bedeutet.

45

41

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IA gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Hydrazin der Formel II,

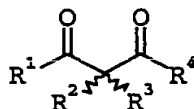
5



II

in der B die in Anspruch 2 gegebene Bedeutung hat,

- 10 mit einem Diketon der Formel III,



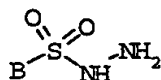
III

- 15 in der die Substituenten die in Anspruch 2 gegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IB gemäß Anspruch 3, in der A' C=S bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der A C=O bedeutet, mit Lawesson-Reagenz umgesetzt.

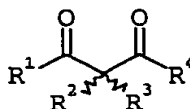
6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IB gemäß Anspruch 3, in der A' SO₂ bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man Sulfonylhydrazine der Formel IV,

25



IV

- 30 in der B die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat, mit Diketonen der Formel III,



III

35

in der die Substituenten die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, umgesetzt.

7. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der A C=O bedeutet, als Zwischenprodukte zur Herstellung von Verbindungen der Formel IB gemäß Anspruch 3, in der A' C=S bedeutet.

40

8. Zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignetes Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1.

45

42

9. Verwendung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines zur Bekämpfung von Schadpilzen geeigneten Mittels.
10. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/07125

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07D231/08 C07D401/06 C07D409/04 C07D405/04 C07D401/04 A01N43/56		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07D A01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 20, 18 November 1985 (1985-11-18) Columbus, Ohio, US; abstract no. 171065, UHLEMANN, E. ET AL: "Complex formation and liquid-liquid extraction of tin with potentially tridentate dianionic ligands" XP002133643 abstract: figures 166,167 & ANAL. CHIM. ACTA (1985), 170(2), 319-24 --- -/--	3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Δ" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 March 2000		Date of mailing of the international search report 07/04/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Paisdor, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/07125

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 24, 14 December 1992 (1992-12-14) Columbus, Ohio, US; abstract no. 244557, TOSHEV, M.T. ET AL.: "Structures of condensation products of .beta.-diketones with thiobenzoylhydrazine and their nickel(II) complexes" XP002133644 abstract: figures 58,59 & ZH. NEORG. KHIM., vol. 37, no. 5, 1992, pages 1052-1061, ---	3
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 96, no. 11, 15 March 1982 (1982-03-15) Columbus, Ohio, US; abstract no. 85477, KHRUSTALEV, V.A. ET AL.: "Ring-ring tautomerism in 1-thioacyl-5-hydroxy-2-pyrazoline 5-(2-oxoalkyl)-.Delta.21,3,4-thiadiazoline " XP002133645 abstract: figure 214 & ZH. ORG. KHIM., vol. 17, no. 11, 1981, pages 2451-2452, ---	3
X	D.M. EVANS ET AL.: "Thiadiazoles and Dihydrothiadiazoles. Part 5. Synthesis of 2,3-Dihydro-1,3,4-thiadiazoles by Reaction of Aldehydes or Ketones with Thioaroylhydrazines" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, PERKIN TRANSACTIONS 1, no. 8, 1986, pages 1499-1505. XP002133641 LETCWORTH GB page 1502, column 1; figure 5; example 17 page 1504, column 2 ---	3
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 3, 16 January 1984 (1984-01-16) Columbus, Ohio, US; abstract no. 22225, YAKIMOVICH, S.I. ET AL.: "Tautomerism of thiobenzoylhydrazones of aroylacetoness and aroylacetalddehydes" XP002133646 abstract: figures 186-189 & ZH. ORG. KHIM., vol. 19, no. 9, 1983, pages 1875-1881, ---	3
	--- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/07125

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 131, Columbus, Ohio, US: abstract no. 271830. KALLURAYA, BALAKRISHNA ET AL: "Reactions of aryl/aryloxyacet hydrazides with acetylenic ketones" XP002133647 abstract; figures 186-189 & INDIAN J. HETEROCYCL. CHEM. (1999), 8(4), 309-314 , ---	1,3
A	EP 0 556 396 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 25 August 1993 (1993-08-25) abstract; claims page 66 -page 68; examples 1-6 page 86 ---	1-3,8-10
A	YAKIMOVICH, S. I. ET AL: "Tautomerism in a series of products of condensation of fluorinated 1,3-diketones with aroylhydrazines" RUSS. J. ORG. CHEM. (1997), 33(3), 370-374 , XP002133642 page 418; examples -----	1,3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07125

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0556396 A	25-08-1993	JP 5032662 A	09-02-1993
		DE 69113277 D	26-10-1995
		DE 69113277 T	28-03-1996
		AT 128130 T	15-10-1995
		ES 2077251 T	16-11-1995
		WO 9208715 A	29-05-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07125

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D231/08 C07D401/06 C07D409/04 C07D405/04 C07D401/04
A01N43/56

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole):

IPK 7 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 20, 18. November 1985 (1985-11-18) Columbus, Ohio, US; abstract no. 171065, UHLEMANN, E. ET AL: "Complex formation and liquid-liquid extraction of tin with potentially tridentate dianionic ligands" XP002133643 Zusammenfassung; Abbildungen 166.167 & ANAL. CHIM. ACTA (1985), 170(2), 319-24 --- -/--	3



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. März 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/04/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Paisdor, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/07125

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 24, 14. Dezember 1992 (1992-12-14) Columbus, Ohio, US; abstract no. 244557, TOSHEV, M.T. ET AL.: "Structures of condensation products of .beta.-diketones with thiobenzoylhydrazine and their nickel(II) complexes" XP002133644 Zusammenfassung; Abbildungen 58,59 & ZH. NEORG. KHIM., Bd. 37, Nr. 5, 1992, Seiten 1052-1061, ---	3
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 96, no. 11, 15. März 1982 (1982-03-15) Columbus, Ohio, US: abstract no. 85477. KHRUSTALEV, V.A. ET AL.: "Ring-ring tautomerism in 1-thioacyl-5-hydroxy-2-pyrazoline 5-(2-oxoalkyl)-.Delta.21,3,4-thiadiazoline " XP002133645 Zusammenfassung; Abbildung 214 & ZH. ORG. KHIM., Bd. 17, Nr. 11, 1981, Seiten 2451-2452, ---	3
X	D.M. EVANS ET AL.: "Thiadiazoles and Dihydrothiadiazoles. Part 5. Synthesis of 2,3-Dihydro-1,3,4-thiadiazoles by Reaction of Aldehydes or Ketones with Thioaroylhydrazines" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, PERKIN TRANSACTIONS 1. Nr. 8, 1986, Seiten 1499-1505, XP002133641 LETCHWORTH GB Seite 1502, Spalte 1; Abbildung 5; Beispiel 17 Seite 1504, Spalte 2 ---	3
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 3, 16. Januar 1984 (1984-01-16) Columbus, Ohio, US; abstract no. 22225, YAKIMOVICH, S.I. ET AL.: "Tautomerism of thiobenzoylhydrazones of aroylacetonates and aroylactaldehydes" XP002133646 Zusammenfassung; Abbildungen 186-189 & ZH. ORG. KHIM., Bd. 19, Nr. 9, 1983, Seiten 1875-1881, ---	3
	--- -/--	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

II funktionales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07125

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	CHEMICAL ABSTRACTS. vol. 131, Columbus. Ohio, US; abstract no. 271830. KALLURAYA, BALAKRISHNA ET AL: "Reactions of aryl/aryloxyacet hydrazides with acetylenic ketones" XP002133647 Zusammenfassung; Abbildungen 186-189 & INDIAN J. HETEROCYCL. CHEM. (1999), 8(4), 309-314 ,	1,3
A	EP 0 556 396 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 25. August 1993 (1993-08-25) Zusammenfassung; Ansprüche Seite 66 -Seite 68; Beispiele 1-6 Seite 86	1-3,8-10
A	YAKIMOVICH, S. I. ET AL: "Tautomerism in a series of products of condensation of fluorinated 1.3-diketones with aroylhydrazines" RUSS. J. ORG. CHEM. (1997), 33(3), 370-374 , XP002133642 Seite 418; Beispiele	1,3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07125

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0556396 A	25-08-1993	JP 5032662 A	09-02-1993
		DE 69113277 D	26-10-1995
		DE 69113277 T	28-03-1996
		AT 128130 T	15-10-1995
		ES 2077251 T	16-11-1995
		WO 9208715 A	29-05-1993

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07D 231/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/20399 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. April 2000 (13.04.00)
---	-----------	--

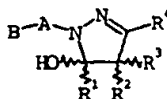
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07125 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. September 1999 (24.09.99) (30) Prioritätsdaten: 198 45 509.7 2. Oktober 1998 (02.10.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GYPSER, Andreas [DE/DE]; B 4.4, D-68159 Mannheim (DE). KIRSTGEN, Reinhard [DE/DE]; Karolinenstrasse 51, D-67434 Neustadt (DE). SAUTER, Hubert [DE/DE]; Korbangel 21, D-68305 Mannheim (DE). BAYER, Herbert [DE/DE]; D 3.4, D-68159 Mannheim (DE). CULLMANN, Oliver [DE/DE]; Heinrich-Heine-Strasse 27, D-68199 Mannheim (DE). GEWEHR, Markus [DE/DE]; Goethestrasse 21, D-56288 Kastellaun (DE). GRAMMENOS, Wassilios [GR/DE]; Borsigstrasse 5, D-67063 Ludwigshafen (DE). MÜLLER, Bernd [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 21, D-67227 Frankenthal (DE). PTOCK, Arne [DE/DE]; Bergstrasse 13d, D-67065 Ludwigshafen (DE). TORMO I BLASCO,	Jordi [ES/DE]; Mühlweg 47, D-67117 Limburgerhof (DE). AMMERMAN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). GROTE, Thomas [DE/DE]; Breslauer Strasse 6, D-67105 Schifferstadt (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Neustadt (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
---	---

Veröffentlicht

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) Title: USE OF SUBSTITUTED 5-HYDROXYPYRAZOLES, NOVEL 5-HYDROXYPYRAZOLES, METHODS FOR THE PRO-
DUCTION THEREOF AND AGENTS CONTAINING THE SAME

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON SUBSTITUIERTEN 5-HYDROXYPYRAZOLEN, NEUE 5-HYDROXYPYRAZOLE, VER-
FAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG, SOWIE SIE ENTHALTENDE MITTEL



(I)

(57) Abstract

The invention relates to the use of substituted 5-hydroxypyrazoles of formula (I) in which the substituents have the following meanings: B represents aryl or heteroaryl; A represents C=O, C=S or SO₂; R¹ represents alkyl, alkyl halide, alkenyl, alkenyl halide, alkynyl or alkynyl halide, cycloalkyl, C₃-C₁₀-cycloalkenyl, cycloalkynyl, or aryl, heterocyclyl or heteroaryl; R² represents hydrogen; R³ represents hydrogen, nitro, cyano, N(R')₂, alkyl, alkyl halide, alkoxy, alkoxy halide, alkenyl, alkenyl halide, alkynyl or alkynyl halide, whereby R', independent of one another, represents hydrogen or alkyl; or R² and R³, together, represent a group =O, =S or =N-O-R⁵, whereby R⁵ represents hydrogen, alkyl, alkyl halide, alkenyl, alkenyl halide, alkynyl or alkynyl halide; R⁴ represents hydrogen, halogen, nitro, cyano, N(R')₂, alkyl, alkyl halide, COOR', heteroaryl or heterocyclyl. The invention also relates to the use of said compounds for combating harmful fungi, to agents containing the compounds, to novel 5-hydroxypyrazoles and to methods for the production thereof.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von 5-Hydroxypyrazolen der Formel (I), in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben: B Aryl oder Hetaryl; A C=O, C=S oder SO₂; R¹ Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl oder Halogenalkynyl, Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, Cycloalkynyl, oder Aryl, Heterocyclyl oder Hetaryl; R² Wasserstoff; R³ Wasserstoff, Nitro, Cyano, N(R')₂, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl oder Halogenalkynyl, wobei R' unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl bedeutet; oder R² und R³ gemeinsam eine Gruppe =O, =S oder =N-O-R⁵, wobei R⁵ Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl oder Halogenalkynyl bedeutet; R⁴ Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, N(R')₂, Alkyl, Halogenalkyl, COOR', Hetaryl oder Heterocyclyl; zur Bekämpfung von Schadpilzen, sie enthaltende Mittel, sowie neue 5-Hydroxypyrazole und Verfahren zu deren Herstellung.

49419
030305

N/

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

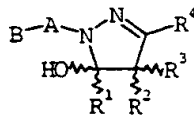
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

1

Verwendung von substituierten 5-Hydroxypyrazolen, neue 5-Hydroxy-
pyrazole, Verfahren zu deren Herstellung, sowie sie enthaltende
5 Mittel

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von 5-Hydroxy-
10 pyrazolinen der Formel I



I

15

in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

B ggf. subst. Aryl oder ggf. subst. Hetaryl;

20 A C=O, C=S oder SO₂;

R¹ C₂-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₃-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Halogenalkenyl, C₃-C₁₀-Alkynyl oder C₃-C₁₀-Halogenalkynyl,

25 ggf. subst. C₃-C₁₀-Cycloalkyl, ggf. subst. C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, ggf. subst. C₃-C₁₀-Cycloalkynyl, oder

ggf. subst. Aryl, ggf. subst. Heterocyclyl oder ggf. subst. Hetaryl;

30

R² Wasserstoff;

R³ Wasserstoff, Nitro, Cyano, N(R')₂, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Halogenalkenyl, C₂-C₄-Alkynyl oder C₂-C₄-Halogenalkynyl, wobei

35

R' unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet;

40

oder R² und R³ gemeinsam eine Gruppe

=O, =S oder =N-O-R⁵, wobei

45

2

R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Alkinyl oder C₃-C₆-Halogenalkinyl bedeutet;

5 R⁴ Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, N(R')₂, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, COOR', Hetaryl oder Heterocyclyl;

zur Bekämpfung von Schadpilzen, sowie sie enthaltende Mittel.

10 Außerdem betrifft die Erfindung neue 5-Hydroxypyrazole und Verfahren zu deren Herstellung.

Substituierte Pyrazolin-5-one mit herbizider und fungizider Aktivität sind aus DE-A 37 28 278 bekannt, fungizid wirksame 3-Aryl-

15 pyrazole sind in WO-A 94/29276 offenbart.

Ihre Wirkung ist jedoch in vielen Fällen nicht zufriedenstellend. Daher lag als Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirksamkeit zu finden.

20

Demgemäß wurde die Verwendung von substituierten 5-Hydroxypyrazolen der Formel I als Fungizid, sowie sie enthaltende Mittel gefunden.

25 Einzelne 1-Benzoyl-5-hydroxy-pyrazoline sind aus Acta Chem.

Scand., Bd. 24, S. 1744 (1970); Zh. Org. Khim., Bd. 15, S. 1100 (1979); ebd., Bd. 16, S. 415 und S. 2235 (1980); ebd., Bd. 17, S. 284 (1981); ebd., Bd. 18, S. 762 (1982); ebd., Bd. 20, S. 1371 (1984); ebd., Bd. 21, S. 2493 (1985); ebd., Bd. 22, S. 286 und S.

30 2043 (1986); ebd., Bd. 23, S. 1433 (1987); Khim. Geterotski Soedin, Bd. 9, S. 1210 (1987); Indian J. Chem. Sect.B, Bd. 29B, S.

887 (1990); Inorg. Chem., Bd. 31, S. 598 (1992); J. Fluorine Chem. Bd. 65, S. 21 (1993) und Tetrahedron. Bd. 50, S. 11447

(1994) bekannt. Die biologische Aktivität dieser Verbindungen ist

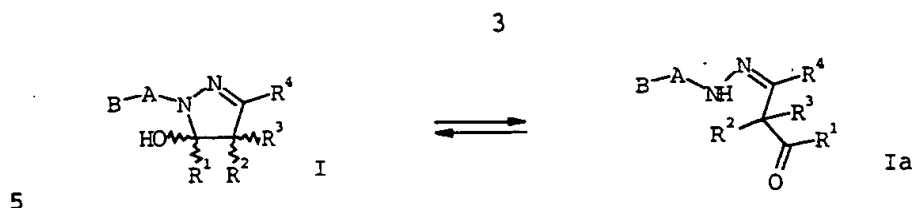
35 im Stand der Technik jedoch unbekannt.

Verbindungen der Formel I liegen in einem tautomeren Gleichgewicht mit der offenkettigen Form Ia vor [vgl.: J. Org. Chem. USSR, S. 2037 (1983); ebd. S. 1247 (1984)].

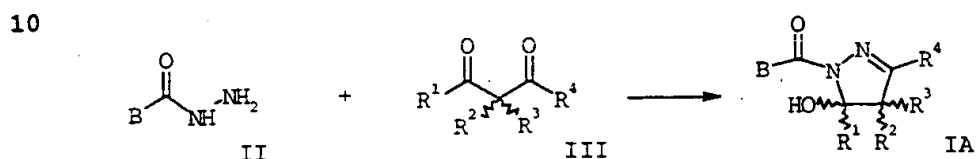
40

Die Erfindung bezieht sich damit auf beide Formen, auch wenn aus Gründen der Übersichtlichkeit stets nur die Ringform I genannt wird.

45



Verbindungen der Formel I, in denen A für C=O steht (Formel Ia), können beispielsweise auf dem folgenden Weg erhalten werden:



- 15 Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0°C bis 200°C, vorzugsweise 20°C bis 100°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel [J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.), Bd. 16, S. 371 (1980); ebd. Bd. 21, S. 2279 (1985); ebd., Bd. 22, S. 250 (1986);
- 20 ebd., Bd. 23, S. 1291 (1987); Indian J. Chem. Sect. B, Bd. 29, S. 887 (1990); Bull. Soc. Chem. Jp., Bd. 62, S. 3409 (1989)].

Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol,

25 halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt

30 Methanol, Ethanol und Tetrahydrofuran. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, III in einem Überschuß bezogen auf II einzusetzen.

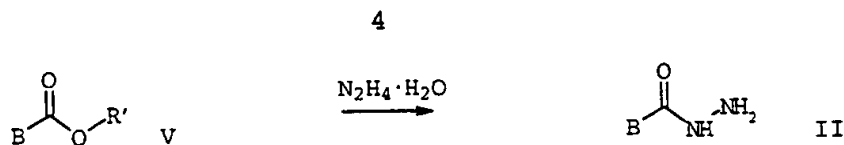
35

Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten Hydrazide der Formel II sind in der Literatur bekannt [vgl. J. Heterocycl. Chem. Bd. 16, S. 561 (1976); Helv. Chim. Acta, Bd. 27, S. 883 (1944); J. Chem. Soc. (1943) S. 413] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

40

Hydrazide der Formel II werden üblicherweise aus den entsprechenden Carbonsäureestern der Formel V durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat hergestellt. In Formel V steht R' für C₁-C₄-Alkyl.

45



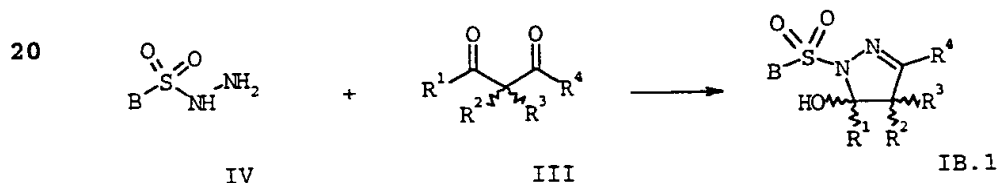
5 Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise 20°C bis 100°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel [vgl. J. Heterocycl. Chem. Bd. 16, S. 561 (1976); Helv. Chim. Acta, Bd. 27, S. 883 (1944); J. Chem. Soc. (1943) S. 413].

10

Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten Diketone der Formel III sind ebenfalls in der Literatur bekannt [Organikum, VEB Verlag der Wissenschaften, 15. Aufl. S. 584ff., Berlin 1976] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

15

Verbindungen der Formel I, in denen A SO₂ bedeutet (Formel IB.1), sind bevorzugt auf dem folgenden Weg zugänglich:



25 Diese Umsetzung erfolgt vorteilhaft unter den für die Herstellung der Verbindungen IA angegebenen Bedingungen.

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, III in

30 einem Überschuß bezogen auf IV einzusetzen.

Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten Sulfonylhydrazide der Formel IV sind in der Literatur bekannt [J. Chem.

Soc. Chem. Commun. (1972) S. 1132; J. Chem. Soc. (1949) S. 1148;

35 Helv. Chim. Acta, Bd. 42, S. 996 (1962)] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel I, in denen A für C=S steht (Formel IB.2), sind aus den entsprechenden Verbindungen der Formel IA

40 durch Umsetzung mit einem Schwefelungsagens zugänglich.



5

Die Schwefelung von IA erfolgt unter an sich bekannten Bedingungen, sie erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0°C bis 180°C, vorzugsweise 20°C bis 140°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel [vgl. Liebigs Ann. Chem., S. 177 (1989)].

5

Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petroether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether

10 wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, sowie Dimethylsulfoxid, besonders bevorzugt Toluol und Tetrahydrofuran. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

15

Als Schwefelungsagenzien kommen beispielsweise Phosphorpentasulfid oder Lawesson-Reagenz in Betracht.

Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet,

20 z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gerei-

25 nigt werden. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der

30 Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

35 **Alkyl:** gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl,

40 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethyl-

45 propyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

6

Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können, z.B.

- 5 C₁-C₂-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Di-fluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-10 2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;

- Alkoxy:** geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein 15 Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind;

Halogenalkoxy: geradkettige oder verzweigte Halogenalkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind;

20

Alkylthio: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 10 oder 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Schwefelatom (-S-) an das Gerüst gebunden sind;

- 25 **Alkylamino:** eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Aminogruppe (-NH-) an das Gerüst gebunden ist;

- 30 **Dialkylamino:** zwei voneinander unabhängige geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Stickstoffatom an das Gerüst gebunden sind;

- 35 **Alkylcarbonyl:** eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

- Alkoxycarbonyl:** eine Alkoxygruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) 40 an das Gerüst gebunden ist;

Alkylthiocarbonyl: eine Alkylthiogruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

45

7

Alkylsulfonyl: eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Sulfonylgruppe ($-\text{SO}_2-$) an das Gerüst gebunden ist;

5 **Dialkylaminosulfonyl:** eine Dialkylaminogruppe (wie vorstehend genannt), welche über eine Sulfonylgruppe ($-\text{SO}_2-$) an das Gerüst gebunden ist;

Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C_2 - C_6 -Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 15 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1propenyl, 1-Ethyl-2- 20 propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 25 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1- 30 butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1propenyl und 35 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

Halogenalkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), 40 wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

Alkenyloxy: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen, nicht zum Heteroatom benachbarten, Po-

sition (wie vorstehend genannt), welche über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind;

Alkenylcarbonyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden sind;

10 Alkinyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. C₂-C₆-Alkinyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

25

Halogenalkinyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

Cycloalkyl: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6, 8, 10 oder 12 Kohlenstoffringgliedern, z.B. C₃-C₈-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;

Cycloalkoxy: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 12 Kohlenstoffringgliedern (wie vorstehend genannt), welche über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind;

Cycloalkylamino: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 12 Kohlenstoffringgliedern (wie vorstehend genannt), welche über eine Aminogruppe (-NH-) an das Gerüst gebunden sind;

- Heterocyclyl:** 5- oder 6-gliedrige Heterocyclen enthaltend neben Kohlenstoffringgliedern ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuran-5-yl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isloxazolidinyl, 4-Isloxazolidinyl, 5-Isloxazolidinyl, 3-Isythiazolidinyl, 4-Isythiazolidinyl, 5-Isythiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 1,2,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Triazolidin-3-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Triazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofur-2-yl, 2,3-Dihydrofur-3-yl, 2,4-Dihydrofur-2-yl, 2,4-Dihydrofur-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl, 2,4-Dihydrothien-2-yl, 2,4-Dihydrothien-3-yl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl, 3-Pyrrolin-3-yl, 2-Isloxazolin-3-yl, 3-Isloxazolin-3-yl, 4-Isloxazolin-3-yl, 2-Isloxazolin-4-yl, 3-Isloxazolin-4-yl, 4-Isloxazolin-4-yl, 2-Isloxazolin-5-yl, 3-Isloxazolin-5-yl, 4-Isloxazolin-5-yl, 2-Isythiazolin-3-yl, 3-Isythiazolin-3-yl, 4-Isythiazolin-3-yl, 2-Isythiazolin-4-yl, 3-Isythiazolin-4-yl, 4-Isythiazolin-4-yl, 2-Isythiazolin-5-yl, 3-Isythiazolin-5-yl, 4-Isythiazolin-5-yl, 2,3-Dihydropyrazol-1-yl, 2,3-Dihydropyrazol-2-yl, 2,3-Dihydropyrazol-3-yl, 2,3-Dihydropyrazol-4-yl, 2,3-Dihydropyrazol-5-yl, 3,4-Dihydropyrazol-1-yl, 3,4-Dihydropyrazol-3-yl, 3,4-Dihydropyrazol-4-yl, 3,4-Dihydropyrazol-5-yl, 4,5-Dihydropyrazol-1-yl, 4,5-Dihydropyrazol-3-yl, 4,5-Dihydropyrazol-4-yl, 4,5-Dihydropyrazol-5-yl, 2,3-Dihydrooxazol-2-yl, 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 3,4-Dihydrooxazol-5-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyran-4-yl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridazinyl, 4-Hexahydropyridazinyl, 2-Hexahydropyrimidinyl, 4-Hexahydropyrimidinyl, 5-Hexahydropyrimidinyl, 2-Piperazinyl, 1,3,5-Hexahydro-triazin-2-yl und 1,2,4-Hexahydrotriazin-3-yl;
- 40 Aryl:** ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem enthaltend 6 bis 14 Kohlenstoffringglieder, z.B. Phenyl, Naphthyl und Anthracenyl;
- Aryloxy:** ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden ist;

10

Arylthio: ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über ein Schwefelatom (-S-) an das Gerüst gebunden ist;

- 5 **Arylamino:** ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über eine Aminogruppe (-NH-) an das Gerüst gebunden ist;

- Arylcarbonyl:** ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem
10 (wie vorstehend genannt), welches über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

- Aryloxycarbonyl:** eine ein- bis dreikernige Aryloxygruppe (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an
15 das Gerüst gebunden ist;

- Arylthiocarbonyl:** eine ein- bis dreikernige Arylthiogruppe (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

- 20 **Arylaminocarbonyl:** eine ein- bis dreikernige Arylaminogruppe (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

- 25 **Arylcarbonyloxy:** ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über eine Carbonyloxygruppe (-CO₂-) an das Gerüst gebunden ist;

- Arylcarbonylthio:** ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über eine Carbonylthiogruppe (-COS-) an das Gerüst gebunden ist;

- Arylcarbonylamino:** ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über eine Carbonylamino-
35 gruppe (-CONH-) an das Gerüst gebunden ist;

- Arylsulfonyl:** ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über eine Sulfonylgruppe (-SO₂-) an das Gerüst gebunden ist;

- 40 **Aryloxysulfonyl:** eine ein- bis dreikernige Aryloxygruppe (wie vorstehend genannt), welche über eine Sulfonylgruppe (-SO₂-) an das Gerüst gebunden ist;

11

Arylthiosulfonyl: eine ein- bis dreikernige Arylthiogruppe (wie vorstehend genannt), welche über eine Sulfonylgruppe ($-SO_2-$) an das Gerüst gebunden ist;

5 Arylaminosulfonyl: eine ein- bis dreikernige Arylamino-Gruppe (wie vorstehend genannt), welche über eine Sulfonylgruppe ($-SO_2-$) an das Gerüst gebunden ist;

Hetaryl:

- 10 - 5-gliedriges Hetaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom: 5-Ring Hetarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isotiazolyl, 4-Isotiazolyl, 5-Isotiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl und 1,3,4-Triazol-2-yl;
- benzokondensiertes 5-gliedriges Hetaryl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome oder ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom: 5-Ring Hetarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, und in welchen zwei benachbarte Kohlenstoffringglieder oder ein Stickstoff- und ein benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können;
- über Stickstoff gebundenes 5-gliedriges Hetaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome, oder über Stickstoff gebundenes benzokondensiertes 5-gliedriges Hetaryl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome: 5-Ring Hetarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome bzw. ein bis drei Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, und in welchen zwei benachbarte Kohlenstoffringglieder oder ein Stickstoff- und ein benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können, wobei diese Ringe über eines der Stickstoffringglieder an das Gerüst gebunden sind;
- 6-gliedriges Hetaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Hetarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl,

12

4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl,
4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-
Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl;

5 **organischer Rest:** ggf. subst. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cyclo-
alkyl, Heterocyclyl, Aryl oder Hetaryl.

- Der Zusatz "ggf. subst." in Bezug auf Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen soll zum Ausdruck bringen, daß diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können [d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch gleiche oder verschiedene Halogenatome wie vorstehend genannt (vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom) ersetzt sein] und/oder einen bis drei (vorzugsweise einen) der folgenden Reste tragen
- 15 können:
- Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, Formyl, Carboxyl, Aminocarbonyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylcarbonylamino, Alkoxycarbonylamino, Alkylcarbonyl-N-alkylamino und Alkylcarbonyl-N-alkylamino, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten;
 - unsubstituiertes oder durch übliche Gruppen substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylamino, Cycloalkyl-N-alkylamino, Heterocyclyl, Heterocyclioxy, Heterocyclylthio, Heterocyclylamino oder Heterocyclyl-N-alkylamino, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 12 Ringglieder, vorzugsweise 2 bis 8 Ringglieder, insbesondere 3 bis 6 Ringglieder enthalten und die Alkylgruppen in diesen Resten vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten;
 - unsubstituiertes oder durch übliche Gruppen substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylamino, Aryl-N-alkylamino, Arylalkoxy, Arylalkylthio, Arylalkylamino, Arylalkyl-N-alkylamino, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, Hetarylamino, Hetaryl-N-alkylamino, Hetarylalkoxy, Hetarylalkylthio, Hetarylalkylamino und Hetarylalkyl-N-alkylamino, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, insbesondere 6 Ringglieder (Phenyl) enthalten, die Hetarylreste insbesondere 5 oder 6 Ringglieder enthalten und die Alkylgruppen in diesen Resten vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten.
- 45 Der Zusatz "ggf. subst" in Bezug auf die cyclischen (gesättigten, ungesättigten oder aromatischen) Gruppen soll zum Ausdruck bringen, daß diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein

13

- können [d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch gleiche oder verschiedene Halogenatome wie vorstehend genannt (vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor oder Chlor) ersetzt sein] und/oder einen bis vier
- 5 (insbesondere einen bis drei) der folgenden Reste tragen können:
- Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Haloalkenyl, Alkenyloxy, Haloalkenyloxy, Alkynyl, Haloalkynyl, Alkinyloxy, Haloalkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylamino, Dialkyl-
 - 10 amino, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylcarbonylamino, Alkoxycarbonylamino, Alkylcarbonyl-N-alkylamino und Alkoxycarbonyl-N-alkylamino, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkynylgruppen in diesen Resten 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten;
 - und/oder einen bis drei (insbesondere einen) der folgenden Reste:
 - unsubstituiertes oder durch übliche Gruppen substituiertes
 - 20 Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylamino, Cycloalkyl-N-alkylamino, Heterocyclyl, Heterocycliloxy, Heterocyclylthio, Heterocyclylamino oder Heterocyclyl-N-alkylamino, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 12 Ringglieder, vorzugsweise 2 bis 8 Ringglieder, insbesondere 3 bis 6 Ringglieder enthalten
 - 25 und die Alkylgruppen in diesen Resten vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten;
 - unsubstituiertes oder durch übliche Gruppen substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylamino, Aryl-N-alkylamino, Arylalkoxy, Arylalkylthio, Arylalkylamino, Arylalkyl-N-alkylamino, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, Hetarylamino, Hetaryl-N-alkylamino, Hetarylalkoxy, Hetarylalkylthio, Hetarylalkylamino und Hetarylalkyl-N-alkylamino, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, insbesondere 6 Ringglieder (Phenyl) enthalten,
 - 35 die Hetarylreste insbesondere 5 oder 6 Ringglieder enthalten und die Alkylgruppen in diesen Resten vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten
 - und/oder einen oder zwei (insbesondere einen) der folgenden Reste
 - 40 tragen kann:
 - Formyl,
 - $CR^{iii}=NOR^{iv}$ [wobei R^{iii} Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl und R^{iv} Alkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl und Arylalkyl bedeutet (wobei die genannten Alkylgruppen vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome, enthalten, die genannten Cycloalkylgruppen, Alkenylgruppen und Alkynylgruppen vorzugsweise 3 bis 8, insbesondere 3 bis 6, Koh-
 - 45

14

lenstoffatome enthalten) und Aryl insbesondere Phenyl bedeutet, welches unsubstituiert ist oder durch übliche Gruppen substituiert sein kann] oder

- NR^v-CO-D-R^{vi} [wobei R^v für Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkoxy und C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl steht, R^{vi} für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, Aryl, Aryl-C₁-C₆-alkyl, Hetaryl und Hetaryl-C₁-C₆-alkyl steht und D eine direkte Bindung, Sauerstoff oder Stickstoff bedeutet, wobei der Stickstoff eine der bei R^{vi} genannten Gruppen tragen kann],
- und/oder bei denen zwei benachbarte C-Atome der cyclischen Systeme eine C₃-C₅-Alkylen-, C₃-C₅-Alkenylen-, Oxy-C₂-C₄-alkylen-, Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy, Oxy-C₂-C₄-alkenylen-, Oxy-C₂-C₄-alkenylenoxy- oder Butadiendiylgruppe tragen können, wobei diese Brücken ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder einen bis drei, insbesondere einen oder zwei der folgenden Reste tragen können:
- 20 - C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und C₁-C₄-Alkylthio.

Unter üblichen Gruppen sind insbesondere die folgenden Substituenten zu verstehen: Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl,

- 25 C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-Alkylamino und C₁-C₄-Alkylthio.

Unter ggf. subst. Phenyl ist insbesondere ein durch Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, C₁-C₄-Alkyl

- 30 oder Halogen-C₁-C₄-alkyl substituierter Phenylring zu verstehen.

Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der 5-Hydroxypyrazoline der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination,

- 35 besonders bevorzugt:

Insbesondere werden Verbindungen IA bevorzugt.

Außerdem werden Verbindungen der Formel IB, in der A' SO₂ bedeutet, besonders bevorzugt.

- 40

Gleichermaßen besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel IB, in der A' C=S bedeutet.

- 45 Daneben werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R¹ für C₁-C₄-Halogenalkyl steht.

15

Insbesondere werden auch Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ für C₃F₇ oder C₂F₅ steht.

Außerdem werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R¹ für gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht.

Gleichermaßen besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen B für Phenyl steht, welches einen Substituenten in 2-Stellung trägt.

10

Außerdem besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen B für Phenyl steht, welches einen Substituenten in 4-Stellung trägt.

Weiterhin besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen B für Phenyl steht, welches Substituenten in 3,4-Stellung trägt.

Daneben werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen B für Hetaryl steht.

20 Desweiteren werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R² und R³ für Wasserstoff stehen.

Außerdem werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R⁴ für Wasserstoff oder Methyl steht.

25

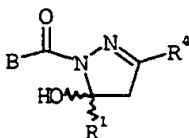
Gleichermaßen besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R⁴ für Trifluormethyl steht.

Daneben werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen die Substituenten R¹ und R⁴ verschieden sind.

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

Tabelle 1

40 Verbindungen der allgemeinen Formel IA', in denen R¹ für C₂F₅, R⁴ für Methyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht



IA'

45

16

Tabelle 2

Verbindungen der allgemeinen Formel IA', in denen R¹ für C₂F₅, R⁴ für Ethyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 3

Verbindungen der allgemeinen Formel IA', in denen R¹ für C₃F₇, R⁴ für Methyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 4

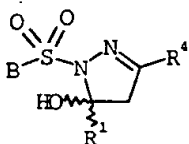
Verbindungen der allgemeinen Formel IA', in denen R¹ für C₃F₇, R⁴ für Ethyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 5

Verbindungen der allgemeinen Formel IB.1', in denen R¹ für C₂F₅, R⁴ für Methyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20



IB.1'

25 Tabelle 6

Verbindungen der allgemeinen Formel IB.1', in denen R¹ für C₂F₅, R⁴ für Ethyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30 Tabelle 7

Verbindungen der allgemeinen Formel IB.1', in denen R¹ für C₃F₇, R⁴ für Methyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35 Tabelle 8

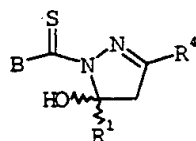
Verbindungen der allgemeinen Formel IB.1', in denen R¹ für C₃F₇, R⁴ für Ethyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40 Tabelle 9

Verbindungen der allgemeinen Formel IB.2', in denen R¹ für C₂F₅, R⁴ für Methyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

45

17



IB.2'

5

Tabelle 10

Verbindungen der allgemeinen Formel IB.2', in denen R¹ für C₂F₅, R⁴ für Ethyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 11

Verbindungen der allgemeinen Formel IB.2', in denen R¹ für C₃F₇, R⁴ für Methyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 12

Verbindungen der allgemeinen Formel IB.2', in denen R¹ für C₃F₇, R⁴ für Ethyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

Tabelle A

Nr.	B
A-1	C ₆ H ₅
25	A-2
	2-F-C ₆ H ₄
A-3	3-F-C ₆ H ₄
A-4	4-F-C ₆ H ₄
A-5	2-Cl-C ₆ H ₄
30	A-6
	3-Cl-C ₆ H ₄
A-7	4-Cl-C ₆ H ₄
A-8	2-Br-C ₆ H ₄
A-9	3-Br-C ₆ H ₄
35	A-10
	4-Br-C ₆ H ₄
A-11	2-OH-C ₆ H ₄
A-12	3-OH-C ₆ H ₄
A-13	4-OH-C ₆ H ₄
A-14	2-NO ₂ -C ₆ H ₄
40	A-15
	3-NO ₂ -C ₆ H ₄
A-16	4-NO ₂ -C ₆ H ₄
A-17	2-CN-C ₆ H ₄
A-18	3-CN-C ₆ H ₄
45	A-19
	4-CN-C ₆ H ₄
A-20	2-NH ₂ -C ₆ H ₄
A-21	3-NH ₂ -C ₆ H ₄

18

	Nr.	B
	A-22	4-NH ₂ -C ₆ H ₄
	A-23	2-N(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄
5	A-24	3-N(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄
	A-25	4-N(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄
	A-26	2-N(CH ₂ CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄
	A-27	3-N(CH ₂ CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄
10	A-28	4-N(CH ₂ CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄
	A-29	2-CH ₃ -C ₆ H ₄
	A-30	3-CH ₃ -C ₆ H ₄
	A-31	4-CH ₃ -C ₆ H ₄
	A-32	2-CH ₂ CH ₃ -C ₆ H ₄
15	A-33	3-CH ₂ CH ₃ -C ₆ H ₄
	A-34	4-CH ₂ CH ₃ -C ₆ H ₄
	A-35	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄
	A-36	3-OCH ₃ -C ₆ H ₄
20	A-37	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄
	A-38	2-OCH ₂ CH ₃ -C ₆ H ₄
	A-39	3-OCH ₂ CH ₃ -C ₆ H ₄
	A-40	4-OCH ₂ CH ₃ -C ₆ H ₄
25	A-41	2-(O-C ₆ H ₅)-C ₆ H ₄
	A-42	3-(O-C ₆ H ₅)-C ₆ H ₄
	A-43	4-(O-C ₆ H ₅)-C ₆ H ₄
	A-44	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃
	A-45	3,5-F ₂ -C ₆ H ₃
30	A-46	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃
	A-47	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃
	A-48	2,4-Br ₂ -C ₆ H ₃
	A-49	3,5-Br ₂ -C ₆ H ₃
35	A-50	2-F-4-Cl-C ₆ H ₃
	A-51	3-F-5-Cl-C ₆ H ₃
	A-52	2-F-4-Br-C ₆ H ₃
	A-53	3-F-5-Br-C ₆ H ₃
40	A-54	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃
	A-55	3-Cl-5-F-C ₆ H ₃
	A-56	2-Cl-4-Br-C ₆ H ₃
	A-57	3-Cl-5-Br-C ₆ H ₃
45	A-58	2-Br-4-F-C ₆ H ₃
	A-59	3-Br-5-F-C ₆ H ₃

19

Nr.	B
A-60	2-Br-4-Cl-C ₆ H ₃
A-61	3-Br-5-Cl-C ₆ H ₃

- 5 Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, *Phycomyceten* und *Basidiomyceten*,
 10 aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

- Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen,
 15 Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

- 20 Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
- *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- 25 • *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen,
- *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
- *Erysiphe graminis* (echter Mehltau) an Getreide,
- *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- 30 • *Helminthosporium*-Arten an Getreide,
- *Mycosphaerella*-Arten an Bananen und Erdnüssen,
- *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
- *Plasmopara viticola* an Reben,
- *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
- 35 • *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste,
- *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
- *Puccinia*-Arten an Getreide,
- *Pyricularia oryzae* an Reis,
- *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
- 40 • *Septoria nodorum* an Weizen,
- *Uncinula necator* an Reben,
- *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

- 45 Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirk-

20

stoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

- 5 Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 0,1 g, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 g je Kilogramm Saatgut benötigt.

15

Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effektes. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise

- 20 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich

- 25 nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B.

- 30 durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfs-
- 35 für im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline,
- 40 Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nicht-ionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

45

21

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate und Fettsäuren sowie deren Alkali- und Erdalkalisalze, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsamen Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Silicagel, Kieselsäuren, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

22

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

5

Beispiele für Formulierungen sind:

- I. 5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 95 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
10
- II. 30 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit (Wirkstoffgehalt 23 Gew.-%).
15
- III. 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 90 Gew.-Teilen Xylol, 6 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 2 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 2 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 9 Gew.-%).
20
25
- IV. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 60 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 16 Gew.-%).
30
- V. 80 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin-alpha-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen (Wirkstoffgehalt 80 Gew.-%).
35
40
- VI. Man vermischt 90 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl- α -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist (Wirkstoffgehalt 90 Gew.-%).
45

23

- VII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- VIII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Lignin-sulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.
- Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitete werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden.
- Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.
- Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

24

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

5

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mit-

10 teln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungizi-
 15 den oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

20 Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

- Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylen-
 25 bisdithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zinkethylen-
 ethylen-diamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),
 30 Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)disulfid;
- Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat, 5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester;
- 35 • heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethylphthalimidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon, 2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin,
 40 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-phthalimid,
- 45 • N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanmethylothiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol,

25

- 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon, Pyridin-2-thio-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoesäure-anilid, 2-Iod-benzoesäure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal, Piperazin-1,4-diylbis-1-(2,2,2-trichlorethyl)-formamid, 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan, 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethyl-morpholin, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol, (2RS,3RS)-1-[3-(2-Chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol, 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
- Strobilurine wie Methyl-E-methoxyimino-[α -(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat, Methyl-E-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yl-oxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoxyimino-[α -(2-phenoxyphenyl)]-acetamid, Methyl-E-methoxyimino-[α -(2,5-dimethylphenoxy)-o-tolyl]-acetamid,
 - Anilinopyrimidine wie N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-anilin, N-[4-Methyl-6-(1-propinyl)-pyrimidin-2-yl]-anilin, N-[4-Methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl]-anilin,
 - Phenylpyrrole wie 4-(2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)-pyrrol-3-carbonitril,
 - Zimtsäureamide wie 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphe-nyl)-acrylsäuremorpholid,
 - sowie verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat, 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]-glutarimid, Hexachlorbenzol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat, DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methyl-ester, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-ami-nobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-

26

dioxo-1,3-oxazolidin, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxy-
methyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-iso-
propylcarbamoylhydantoin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcy-
clopropan-1,2-dicarbonsäureimid, 2-Cyano-[N-(ethyl-aminocarbo-
5 nyl)-2-methoximino]-acetamid, 1-[2-(2,4-Di-chlorphenyl)-pen-
tyl]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-Difluor- α -(1H-1,2,4-triazolyl-1-me-
thyl)-benzhydrylalkohol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluorme-
thyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin,
1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol.

10

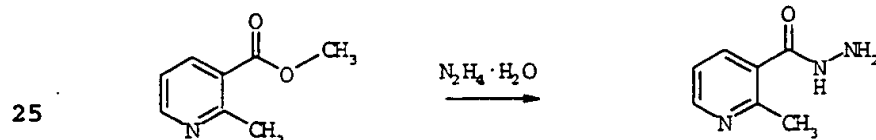
Synthesebeispiele

Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vor-
schriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangs-
15 verbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt. Die
so erhaltenen Verbindungen sind in den anschließenden Tabellen
mit physikalischen Angaben aufgeführt.

A) Herstellung der Vorprodukte

20

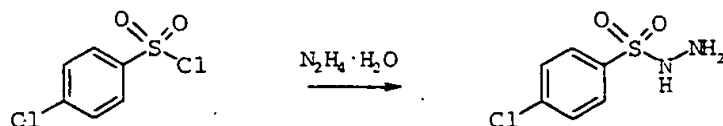
Beispiel 1 Herstellung von 2-Methyl-Pyridin-3-carbonsäurehydrazid



Eine Lösung von 1 g 2-Methyl-Pyridin-3-carbonsäuremethylester in
5 ml Methanol wurde nach Versetzen mit 3 g Hydrazinhydrat 14 Std.
bei 20 bis 25°C gerührt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde mit Me-
30 thylenchlorid extrahiert. Aus den vereinigten organischen Phasen
wurde nach Abdestillieren des Lösungsmittels 0,45 g der Titelver-
bindung als farblose Kristalle vom Fp. 60°C.

Beispiel 2 Herstellung von 4-Chlorphenylsulfonylhydrazid

35

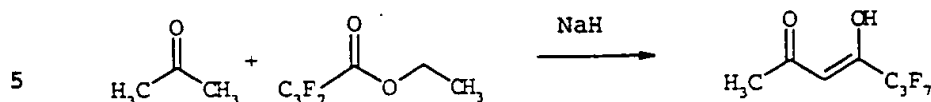


40 Zu einer Lösung von 50 g (0,24 mol) 4-Chlorphenylsulfonylchlorid
in 300 ml THF wurden bei 10 bis 20°C unter Rühren 24 g (0,48 mol)
Hydrazinhydrat, in 25 ml Wasser gelöst, zugetropft. Nach 15 min
Rühren bei etwa 15°C wurde die Reaktionsmischung auf Eis gegeben.
Nach Einengen der Lösung wurde der Niederschlag abfiltriert. Es
45 wurden 40 g der Titelverbindung als farblose Kristalle vom Fp.
79°C isoliert.

27

Beispiel 3 Herstellung von

5,5,6,6,7,7,7-Heptafluoro-2,4-heptandion



4,1 g (170 mmol) Natriumhydrid (97%) in 45 ml wasserfr. Cyclohexan wurden mit einer Mischung von 68,4 g (300 mmol) Perfluorbuttersäuremethylester und 8,7 g (150 mmol) wasserfr. Aceton bei 30°C versetzt. Nach 14 Std. Rühren bei 20 bis 25°C wurde mit dest. Wasser verdünnt, dann mit verd. Salzsäure angesäuert. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nach Waschen mit Wasser über eine 40 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert. Es wurden 22 g der

15 Titelverbindung als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 135°C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 2,1 (s, 3H); 5,95 (s, 1H).

Beispiel 4 Herstellung von 5,5,6,6,6-Pentafluoro-2,4-hexandion

20

Unter den in Beispiel 3 genannten Bedingungen wurden durch Umsetzung von 2,7 g Natriumhydrid in 27 ml Cyclohexan mit 5,8 g (100 mmol) Aceton und 38,4 g (200 mmol) Perfluorpropionsäureethylester 19,4 g der Titelverbindung als farblose Flüssigkeit erhalten mit

25 Sdp. von 119°C erhalten.

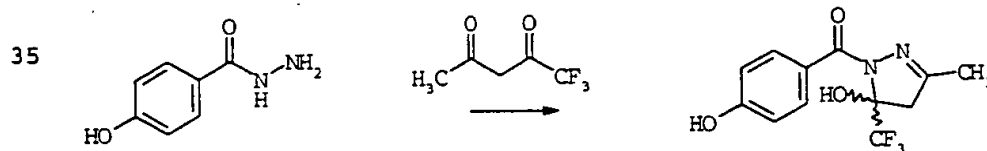
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 2,1 (s, 3H); 5,95 (s, 1H).

B) Herstellung der Wirkstoffe

30

Beispiel 4 Herstellung von

5-Hydroxy-5-trifluormethyl-3-methyl-4,5-dihydro-pyrazol-1-yl-(4-hydroxyphenyl)-methanon [I-73]



40 Eine Lösung von 5 g (33 mmol) 4-Hydroxybenzoesäurehydrazid und 5 g (33 mmol) Trifluoracetylaceton in 100 ml Ethanol wurde 6 Std. auf 70°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 9,0 g der Titelverbindung als farblose Kristalle erhalten.

45

28

Beispiel 5 Herstellung von

5-Hydroxy-5-(1,1,1,2,2-pentafluorethyl)-3-methyl-
4,5-dihydro-pyrazol-1-yl-(4-bromphenyl)-methanon [I-13]

5 Unter den in Beispiel 4 genannten Bedingungen wurden durch Umsetzung von 1 g (5 mmol) 4-Brombenzoesäurehydrazid mit 1 g (5 mmol) 5,5,6,6,6-Pentafluoro-2,4-hexandion in 100 ml Ethanol 1,9 g der Titelverbindung als farblose Kristalle erhalten.

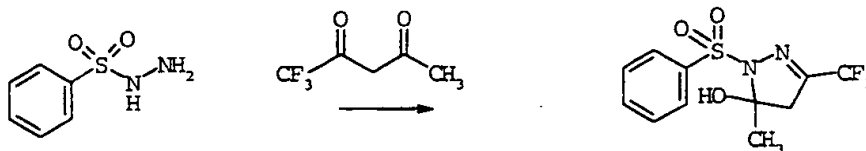
10 Beispiel 6 Herstellung von

5-Hydroxy-5-(1,1,1,2,2,3,3-heptafluorpropyl)-3-methyl-
4,5-dihydro-pyrazol-1-yl-phenyl-methanon [I-35]

Unter den in Beispiel 4 genannten Bedingungen wurden durch Umsetzung von 0,8 g (6 mmol) Benzoesäurehydrazid mit 1,5 g (6 mmol) 5,5,6,6,7,7,7-Heptafluoro-2,4-heptandion in 100 ml Ethanol 9,0 g der Titelverbindung als farblose Kristalle erhalten.

Beispiel 7 Herstellung von 2-Benzolsulfonyl-3-trifluormethyl-5-methyl-3,4-dihydro-2H-pyrazol-3-ol [II-1]

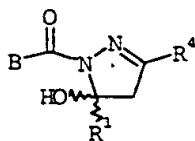
20



25

Eine Lösung von 1 g (6 mmol) Benzolsulfonsäurehydrazid und 0,9 g (6 mmol) Trifluoracetylacetone in Ethanol wurde 6 Std. auf 70°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 1,6 g der Titelverbindung als farblose Kristalle erhalten.

30 Tabelle I



IA'

35

Nr.	B	R ¹	R ⁴	phys. Daten (Fp. [°C])
I-1	Phenyl	3-NO ₂ -Phenyl	COOCH ₃	136-139
I-2	Phenyl	3-NO ₂ -Phenyl	CH ₃	133-137
I-3	Phenyl	4-Br-Phenyl	CH ₃	176-180
I-4	Phenyl	4-Cl-Phenyl	CH ₃	172-178
I-5	2-OH-Phenyl	4-F-Phenyl	CH ₃	Öl
I-6	Phenyl	4-NO ₂ -Phenyl	COOCH ₃	179-183
I-7	4-NO ₂ -Phenyl	4-NO ₂ -Phenyl	CH ₃	>200
I-8	2-OH-Phenyl	C ₂ F ₅	CF ₃	96

	Nr.	B	R ¹	R ⁴	phys. Daten (Fp. [°C])
	I-9	2-OH-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	173
	I-10	3-Cl-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	120
5	I-11	3-CH ₃ -Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	144
	I-12	3-OH-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	83
	I-13	4-Br-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	135
	I-14	4-Cl-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	110
10	I-15	4-CN-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	98
	I-16	4-F-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	123
	I-17	4-OH-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	141
	I-18	2-OH-Phenyl	C ₂ F ₅	tert.-Butyl	01
15	I-19	3-CH ₃ -Phenyl	C ₂ F ₅	tert.-Butyl	72
	I-20	4-Br-Phenyl	C ₂ F ₅	tert.-Butyl	150
	I-21	2-OH-Phenyl	C ₃ F ₇	2-Thienyl	01
	I-22	2-OH-Phenyl	C ₃ F ₇	CF ₃	120
20	I-23	3-CH ₃ -Phenyl	C ₃ F ₇	CF ₃	73
	I-24	4-Br-Phenyl	C ₃ F ₇	CF ₃	128
	I-25	2-OH-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	145
	I-26	3-Br-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	88
	I-27	3-Cl-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	99
25	I-28	3-CH ₃ -Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	95
	I-29	3-NO ₂ -Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	100
	I-30	4-Br-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	117
	I-31	4-Cl-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	120
30	I-32	4-CN-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	115
	I-33	4-F-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	145
	I-34	4-OCH ₃ -Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	121
	I-35	Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	129
35	I-36	3-CH ₃ -Phenyl	C ₃ F ₇	2-Thienyl	75
	I-37	2-OH-Phenyl	CF ₃	2-Thienyl	01
	I-38	4-Br-Phenyl	CF ₃	2-Thienyl	128
	I-39	2-OH, 5-Cl-Phenyl	CF ₃	CF ₃	70
40	I-40	3-Pyridyl	CF ₃	CF ₃	128
	I-41	4-Br-Phenyl	CF ₃	CF ₃	139
	I-42	4-Pyridyl	CF ₃	CF ₃	160
	I-43	6-CH ₃ -Pyridyl-2	CF ₃	CF ₃	95
	I-44	2-OH-Phenyl	CF ₃	iPr	01
45	I-45	4-Br-Phenyl	CF ₃	iPr	94
	I-46	1-Naphtyl	CF ₃	CH ₃	156

	Nr.	B	R ¹	R ⁴	phys. Daten (Fp. [°C])
	I-47	2,4-Cl ₂ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	153
	I-48	2,5-Cl ₂ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	124
5	I-49	2-Cl-Phenyl	CF ₃	CH ₃	100
	I-50	2-F, 6-NH ₂ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	97
	I-51	2-CH ₃ -Pyridyl-3	CF ₃	CH ₃	116
	I-52	2-OH, 5-Cl-Phenyl	CF ₃	CH ₃	140
10	I-53	2-OH-Naphtyl	CF ₃	CH ₃	209
	I-54	2-OH-Phenyl	CF ₃	CH ₃	150
	I-55	3,5-(CF ₃) ₂ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	100
	I-56	3,4,5-(OCH ₃) ₃ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	121
15	I-57	3,4-Cl ₂ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	107
	I-58	3,5-(OH) ₂ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	75
	I-59	3-Br-Phenyl	CF ₃	CH ₃	61-67
	I-60	3-Cl-Phenyl	CF ₃	CH ₃	Öl
20	I-61	3-CH ₃ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	58
	I-62	3-NH ₂ , 4-OH-Phenyl	CF ₃	CH ₃	123
	I-63	3-NO ₂ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	82
	I-64	3-OH-Phenyl	CF ₃	CH ₃	Öl
25	I-65	3-Pyridyl	CF ₃	CH ₃	68
	I-66	4-Br-Phenyl	CF ₃	CH ₃	116
	I-67	4-CF ₃ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	56
	I-68	4-Cl-Phenyl	CF ₃	CH ₃	95
30	I-69	4-CN-Phenyl	CF ₃	CH ₃	134
	I-70	4-F-Phenyl	CF ₃	CH ₃	63
	I-71	4-CH ₃ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	89
	I-72	4-NO ₂ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	110
	I-73	4-OH-Phenyl	CF ₃	CH ₃	120
35	I-74	4-OCH ₃ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	Öl
	I-75	4-Phenyl-Phenyl	CF ₃	CH ₃	146
	I-76	4-Pyridyl	CF ₃	CH ₃	103
	I-77	4-tert.-Butyl-Phenyl	CF ₃	CH ₃	96
40	I-78	6-Cl-Pyridyl -2	CF ₃	CH ₃	Öl
	I-79	6-CH ₃ -Pyridyl-2	CH ₃	CF ₃	90
	I-80	Phenyl	CF ₃	CH ₃	65
	I-81	2-OH-Phenyl	CF ₃	tert.-Butyl	123
45	I-82	3-CH ₃ -Phenyl	CF ₃	tert.-Butyl	86
	I-83	2-NH ₂ -Phenyl	CH ₃	CH ₃	122-128

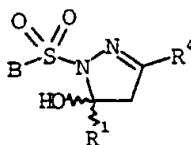
	Nr.	B	R ¹	R ⁴	phys. Daten (Fp. [°C])
	I-84	2-OH, 4-Cl-Phenyl	CH ₃	CH ₃	130
	I-85	2-OH-Phenyl	CH ₃	CH ₃	01
5	I-86	3,4,5-(OCH ₃) ₃ -Phenyl	CH ₃	CH ₃	01
	I-87	3-Cl-Phenyl	CH ₃	CH ₃	97
	I-88	3-CH ₃ -Phenyl	CH ₃	CH ₃	01
10	I-89	3-OH-Phenyl	CH ₃	CH ₃	01
	I-90	4-Br-Phenyl	CH ₃	CH ₃	102
	I-91	4-Cl-Phenyl	CH ₃	CH ₃	76
	I-92	4-CN-Phenyl	CH ₃	CH ₃	124
	I-93	4-OH-Phenyl	CH ₃	CH ₃	145
15	I-94	4-Cl-Phenyl	Phenyl	COOCH ₃	147-154
	I-95	4-NO ₂ -Phenyl	Phenyl	COOCH ₃	163-171
	I-96	4-Br-Phenyl	Phenyl	CH ₃	162
	I-97	Phenyl	Phenyl	CH ₃	87-93
20	I-98	Phenyl	tert.-Butyl	iso-Propyl	66-74
	I-99	Phenyl	tert.-Butyl	n-Butyl	73-80
	I-100	Phenyl	tert.-Butyl	tert.-Butyl	62-68
	I-101	4-Cl-Phenyl	3-Pyridyl	CF ₃	01
25	I-102	3-NO ₂ -Phenyl	4-Cl-Phenyl	C ₂ H ₅	01
	I-103	2-CH ₃ -Phenyl	4-Cl-Phenyl	CH ₃	01
	I-104	4-Cl-Phenyl	4-Pyridyl	CF ₃	01
	I-105	3-CH ₃ -Phenyl	C ₂ F ₅	CF ₃	01
30	I-106	4-Cl-Phenyl	C ₂ F ₅	CF ₃	103
	I-107	4-CN-Phenyl	C ₂ F ₅	CF ₃	90
	I-108	4-CH ₃ -Phenyl	C ₂ F ₅	CF ₃	99
	I-109	4-CH ₃ -Phenyl	C ₂ F ₅	CF ₃	90
	I-110	4-OH-Phenyl	C ₂ F ₅	CF ₃	01
35	I-111	Phenyl	C ₂ F ₅	CF ₃	70
	I-112	4-CH ₃ -Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	132
	I-113	4-NO ₂ -Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	78
	I-114	4-CF ₃ -Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	139
40	I-115	4-Phenyl-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	195
	I-116	3-F-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	128
	I-117	3-F-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	136
	I-118	4-Cl-Phenyl	C ₂ F ₅	tert.-Butyl	91
45	I-119	4-CN-Phenyl	C ₂ F ₅	tert.-Butyl	125
	I-120	4-OH-Phenyl	C ₂ F ₅	tert.-Butyl	130
	I-121	Phenyl	C ₂ F ₅	tert.-Butyl	92

	Nr.	B	R ¹	R ⁴	phys. Daten (Fp. [°C])
	I-122	3,4-Cl ₂ -Phenyl	C ₂ F ₅	tert.-Butyl	142
	I-123	4-CH ₃ -Phenyl	C ₃ F ₇	2-Thienyl	Ö1
5	I-124	4-Cl-Phenyl	C ₃ F ₇	CF ₃	129
	I-125	4-CN-Phenyl	C ₃ F ₇	CF ₃	123
	I-126	4-CH ₃ -Phenyl	C ₃ F ₇	CF ₃	178
	I-127	4-NO ₂ -Phenyl	C ₃ F ₇	CF ₃	130
10	I-128	4-OH-Phenyl	C ₃ F ₇	CF ₃	111
	I-129	Phenyl	C ₃ F ₇	CF ₃	103
	I-130	3,4-Cl ₂ -Phenyl	C ₃ F ₇	CF ₃	Ö1
	I-131	3,4-Cl ₂ -Phenyl	C ₃ F ₇	CF ₃	Ö1
15	I-132	4-F-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	158
	I-133	3,4-Cl ₂ -Phenyl	CF	tert.-Butyl	146
	I-134	3-CH ₃ -Phenyl	CF ₃	2-Furyl	Ö1
	I-135	4-Cl-Phenyl	CF ₃	2-Furyl	119
20	I-136	4-CN-Phenyl	CF ₃	2-Furyl	133
	I-137	4-CH ₃ -Phenyl	CF ₃	2-Furyl	94
	I-138	4-OH-Phenyl	CF ₃	2-Furyl	239
	I-139	4-Cl-Phenyl	CF ₃	2-Thienyl	160
	I-140	4-CH ₃ -Phenyl	CF ₃	2-Thienyl	Ö1
25	I-141	Phenyl	CF ₃	3-Pyridyl	Ö1
	I-142	3-Cl-Phenyl	CF ₃	4-Cl-Phenyl	Ö1
	I-143	2-OH-Phenyl	CF ₃	C ₂ H ₅	Ö1
	I-144	4-OH-Phenyl	CF ₃	C ₂ H ₅	Ö1
30	I-145	4-Cl-Phenyl	CF ₃	C ₂ H ₅	86
	I-146	3-CH ₃ -Phenyl	CF ₃	C ₂ H ₅	Ö1
	I-147	4-CN-Phenyl	CF ₃	C ₂ H ₅	101
	I-148	4-CH ₃ -Phenyl	CF ₃	C ₂ H ₅	84
35	I-149	4-Br-Phenyl	CF ₃	C ₂ H ₅	104
	I-150	Phenyl	CF ₃	C ₂ H ₅	Ö1
	I-151	3,4-Cl ₂ -Phenyl	CF ₃	C ₂ H ₅	85
	I-152	4-Cl-Phenyl	CF ₃	i-C ₃ H ₇	92
	I-153	4-CN-Phenyl	CF ₃	i-C ₃ H ₇	182
40	I-154	4-CH ₃ -Phenyl	CF ₃	i-C ₃ H ₇	89
	I-155	4-OH-Phenyl	CF ₃	i-C ₃ H ₇	103
	I-156	Phenyl	CF ₃	i-C ₃ H ₇	48
	I-157	3,4-Cl ₂ -Phenyl	CF ₃	i-C ₃ H ₇	87
45	I-158	3-F-Phenyl	CF ₃	CH ₃	81
	I-159	4-CN-Phenyl	CF ₃	tert.-Butyl	150

33

Nr.	B	R ¹	R ⁴	phys. Daten (Fp. [°C])
I-160	4-Cl-Phenyl	CF ₃	tert.-Butyl	132
I-161	4-CH ₃ -Phenyl	CF ₃	tert.-Butyl	86
I-162	4-OH-Phenyl	CF ₃	tert.-Butyl	205
I-163	Phenyl	CF ₃	tert.-Butyl	62
I-164	4-OH-Phenyl	CH ₃	CH ₃	145
I-165	4-Phenyl-Phenyl	tBu	CO ₂ CH ₃	Öl

Tabelle II



IB.1'

Nr.	B	R ¹	R ⁴	phys. Daten (Fp. [°C])
II-1	Phenyl	CF ₃	CH ₃	88
II-2	4-CH ₃ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	104
II-3	4-CH ₃ -Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	106
II-4	4-Cl-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	115
II-5	4-Br-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	134
II-6	4-NO ₂ -Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	155
II-7	4-I-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	149
II-8	4-Phenyl-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	131
II-9	4-CH ₃ O-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	Öl
II-10	4-CF ₃ -Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	131
II-11	3-F-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	78
II-12	4-F-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	120
II-13	Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	120
II-14	4-CH ₃ -Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	105
II-15	4-Br-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	127
II-16	4-NO ₂ -Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	135
II-17	4-I-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	137
II-18	3,4-Cl ₂ -Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	213
II-19	4-Phenyl-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	138
II-20	4-CH ₃ O-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	116
II-21	4-CF ₃ -Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	129
II-22	3-F-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	104
II-23	4-F-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	100
II-24	4-Cl-Phenyl	CF ₃	CH ₃	132

34

Nr.	B	R ¹	R ⁴	phys. Daten (Fp. [°C])
II-25	4-Br-Phenyl	CF ₃	CH ₃	157
II-26	4-NO ₂ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	161
II-27	4-I-Phenyl	CF ₃	CH ₃	134
II-28	4-Phenyl-Phenyl	CF ₃	CH ₃	144
II-29	3,4-Cl ₂ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	203
II-30	4-CH ₃ O-Phenyl	CF ₃	CH ₃	110
II-31	4-CF ₃ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	167
II-32	3-F-Phenyl	CF ₃	CH ₃	104
II-33	4-F-Phenyl	CF ₃	CH ₃	143

Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

15

Die fungizide Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel I ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 70 Gew.-% Cyclohexanon, 20 Gew.-% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 10 Gew.-% Wettol® EM (nichtionischer Emulgator auf der Basis von ethoxyliertem Ricinusöl) aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Anwendungsbeispiel 1 - Wirksamkeit gegen Phytophthora infestans an Tomaten

Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate" wurden mit einer wäßrigen Suspension, die aus einer Stammlösung aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Blätter mit einer wäßrigen Zoosporenaufschwemmung von Phytophthora infestans infiziert. Anschließend wurden die Pflanzen in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 16 und 18°C aufgestellt. Nach 6 Tagen hatte sich die Krautfäule auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß der Befall visuell in % ermittelt werden konnte.

40

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Wirkstoffe I-1 bis I-4, I-6, I-7, I-9 bis I-11, I-13 bis I-16, I-26 bis I-35, I-53, I-59, I-60, I-63, I-68, I-72, I-74, I-94, I-95, I-97, I-112, I-113, I-117, I-124, I-127, I-134, I-164 und II-13 behandelten

Pflanzen bis zu 20 % Befall, während unbehandelten Pflanzen zu 100 % befallen waren.

35

Anwendungsbeispiel 2 - Wirksamkeit gegen *Plasmopara viticola*

Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden mit wäßriger Wirkstoffaufbereitung, die mit einer Stammlösung aus 10 %
5 Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnäße besprüht. Um die Dauerwirkung der Substanzen beurteilen zu können, wurden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritzbelages für 7 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann wurden die Blätter mit einer wäßrigen Zoosporenauf-
10 schwemmung von *Plasmopara viticola* inokuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgeraus-
15 bruchs abermals für 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Wirkstoffe I-3, I-4,
20 I-10, I-11, I-27, I-34, I-35, I-46, I-47, I-53, I-54, I-73, I-112, I-113, I-114, I-116, I-117, I-124 und I-127 behandelten Pflanzen nicht über 30 % Befall, während unbehandelten Pflanzen zu 90 % befallen waren.

25 Anwendungsbeispiel 3 - Wirksamkeit gegen *Botrytis cinerea* an Paprikablättern

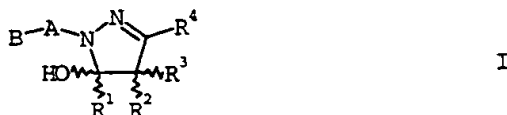
Paprikasämlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" wurden, nachdem sich 4 - 5 Blätter gut entwickelt hatten, mit einer wäßrigen
30 Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnäße besprüht. Am nächsten Tag wurden die behandelten Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Botrytis cinerea*, die $1,7 \times 10^6$ Sporen/ml in einer 2 %igen wäßrigen Biomalzlösung ent-
35 hielt, inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in eine Klimakammer mit 22 bis 24°C und hoher Luftfeuchtigkeit gestellt. Nach 5 Tagen konnte das Ausmaß des Pilzbefall auf den Blättern visuell in % ermittelt werden.

40 In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Wirkstoffe I-11, I-13, I-24, I-26, I-29, I-30, I-45, I-47, I-57 bis I-61, I-63, I-64, I-68, I-70, I-71, I-74, I-80, I-94, I-112, I-114, I-127 und II-13 behandelten Pflanzen maximal 20 % Befall, während unbehandelten Pflanzen zu 100 % befallen waren.

Patentansprüche

1. Verwendung von 5-Hydroxypyrazolinen der Formel I

5



10 in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

B ggf. subst. Aryl oder ggf. subst. Hetaryl;

A C=O, C=S oder SO₂;

15

R¹ C₂-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₃-C₁₀-Alkenyl,
C₃-C₁₀-Halogenalkenyl, C₃-C₁₀-Alkynyl oder C₃-C₁₀-Halogen-
alkynyl,

20

ggf. subst. C₃-C₁₀-Cycloalkyl, ggf. subst. C₃-C₁₀-Cycloal-
kenyl, ggf. subst. C₃-C₁₀-Cycloalkynyl, oder

ggf. subst. Aryl, ggf. subst. Heterocyclyl oder ggf.
subst. Hetaryl;

25

R² Wasserstoff;

R³ Wasserstoff, Nitro, Cyano, N(R')₂, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Ha-
logenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₂-C₄-Alke-
nyl, C₂-C₄-Halogenalkenyl, C₂-C₄-Alkynyl oder C₂-C₄-Halo-
genalkynyl, wobei

30

R' unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl
bedeutet;

35

oder R² und R³ gemeinsam eine Gruppe

=O, =S oder =N-O-R⁵, wobei

R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl,
C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Alki-
nyl oder C₃-C₆-Halogenalkynyl bedeutet;

40

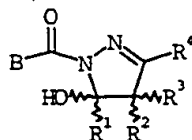
R⁴ Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, N(R')₂, C₁-C₄-Alkyl,
C₁-C₄-Halogenalkyl, COOR', Hetaryl oder Heterocyclyl;

zur Bekämpfung von Schadpilzen.

45

2. 5-Hydroxypyrazoline der Formel IA gemäß Anspruch 1,

37



IA

5

in der im Fall a:

10 R^3 Nitro, Cyano, $N(R')_2$, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, C_2-C_4 -Alkenyl, C_2-C_4 -Halogenalkenyl, C_2-C_4 -Alkynyl oder C_2-C_4 -Halogenalkynyl;

oder R^2 und R^3 gemeinsam eine Gruppe

15 $=O$, $=S$ oder $=N-O-R^5$, bedeutet,

R^4 Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, $N(R')_2$, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl oder Heterocyclyl;

20 und B, R^1 und R^2 die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, oder

im Fall b:

25 B ggf. subst. Naphthyl, ggf. subst. Heterocyclyl, ggf. subst. Hetaryl oder substituiertes Phenyl, und

R^3 Wasserstoff,

30 R^4 Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, $N(R')_2$, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl oder Heterocyclyl bedeutet;

35 wobei R^4 nicht für Methyl steht, wenn R^1 Methyl, tert. Butyl oder Phenyl und die Gruppe B Phenyl bedeutet, welches durch 3-Brom, 4-Halogen, 4-Methyl, 4-Methoxy, 4-Nitro, 4-Dimethylamino oder 4-Fluor-3-Methyl substituiert ist, und

wobei R^4 nicht für Ethyl steht, wenn sowohl die Gruppe B und R^1 4-Fluorphenyl bedeutet, oder

40

im Fall c:

B unsubstituiertes Phenyl,

45 R^1 ggf. subst. Aryl, ggf. subst. Heterocyclyl oder ggf. subst. Hetaryl,

38

ggf. subst. C₃-C₁₀-Cycloalkyl, ggf. subst. C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, ggf. subst. C₃-C₁₀-Cycloalkinyl,

- 5 ggf. subst. n-Propyl, ggf. subst. C₄-C₁₀-Alkyl, CHCl₂, CH₂Cl, CCl₃, CHF₂, CF₂H, CF₂Cl, CFC1₂, C₂-C₁₀-Halogenalkyl, ggf. subst. C₃-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Halogenalkenyl, ggf. subst. C₃-C₁₀-Alkinyl oder C₃-C₁₀-Halogenalkinyl;

R² Wasserstoff;

10

R³ Wasserstoff, Nitro, Cyano, Amino, Methylamino, Dimethylamino, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Halogenalkenyl, C₂-C₄-Alkinyl oder C₂-C₄-Halogenalkinyl,

15

oder R² und R³ gemeinsam eine Gruppe

=O, =S oder =N-O-R⁵, und

20

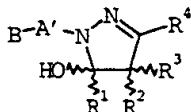
R⁴ Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, N(R')₂, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder Heterocyclyl bedeuten;

wobei R¹ nicht für tert. Butyl steht, wenn R⁴ CF₂H bedeutet und R⁴ nicht für Methyl steht, wenn R¹ Phenyl bedeutet.

25

3. 5-Hydroxypyrazoline der Formel IB gemäß Anspruch 1,

30



IB

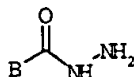
in der

A' C=S oder SO₂ bedeuten.

35

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IA gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Hydrazin der Formel II,

40



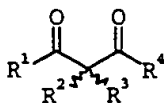
II

in der B die in Anspruch 2 gegebene Bedeutung hat,

45

mit einem Diketon der Formel III,

39

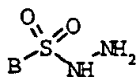


III

5 in der die Substituenten die in Anspruch 2 gegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

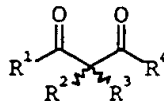
5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IB gemäß Anspruch 3, in der A' C=S bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der A C=O bedeutet, mit Lawesson-Reagenz umgesetzt.

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IB gemäß Anspruch 3, in der A' SO₂ bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man Sulfonylhydrazine der Formel IV,



IV

20 in der B die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat, mit Diketonen der Formel III,



III

25 in der die Substituenten die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, umgesetzt.

7. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der A C=O bedeutet, als Zwischenprodukte zur Herstellung von Verbindungen der Formel IB gemäß Anspruch 3, in der A' C=S bedeutet.

8. Zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignetes Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1.

9. Verwendung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines zur Bekämpfung von Schadpilzen geeigneten Mittels.

10. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.